1188

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :
A.O. 9305

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Guy LAURENCE

CONDUCTIVITE THERMIQUE ET INTERACTION RESONNANTE MAGNON-PHONON DANS LE CHLORURE FERREUX

Soutenue le 6 décembre 1973, devant la Commission d'Examen

M. FRIEDEL — Président

MM. JOFFRIN
CARRARA
ALBANY — Examinateurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :
A.O. 9305

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

par

Guy LAURENCE

CONDUCTIVITE THERMIQUE ET INTERACTION RESONNANTE MAGNON-PHONON DANS LE CHLORURE FERREUX

Soutenue le 6 décembre 1973, devant la Commission d'Examen

M. FRIEDEL	Président
MM. JOFFRIN	
CARRARA	Examinateurs
ALBANY	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique des Matériaux du Service d'Electronique Physique, au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Je remercie Monsieur Albany pour l'accueil qu'il m'y a réservé.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Messieurs les Professeurs Friedel, Joffrin et Carrara pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et les précieux conseils qu'ils m'ont donnés.

Mes remerciements s'adressent également à D. Walton et A. Bachellerie pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

L'appareillage expérimental n'a pu être conçu et réalisé que grâce à la compétence de O. Testard. Je tiens à le remercier ici pour son aide constante dans le domaine des techniques cryogéniques auxquelles il m'a initié.

Je me dois aussi de remercier MM. Nasser et Legrand qui m'ont fourni en temps utile les nombreux cristaux que cette étude a nécessité.

J'associe à ces remerciements tous ceux qui, par leur concours, ont permis la réalisation de ce travail, et en particulier C. Blanjot pour son aide technique.

Je désire enfin, souligner que ce travail et les résultats auxquels il a conduit sont issus d'une collaboration étroite avec D. Petitgrand que j'assure ici de toute mon amitié.

PLAN

	Page
INTRODUCTION	1
Bibliographie	6
I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	8
I.1 - Mesure de la conductivité thermique	8
I.1.1 - Principe de la mesure	8
I.1.2 - Description de la cellule de mesure spécifique	9
I.1.3 - Précautions expérimentales nécessitées par la manipulation du chlorure ferreux	11
I.2 - Dispositifs cryogéniques	11
I.2.1 - Introduction	11
I.2.2 - Description du cryostat	12
I.2.3 - Banc de traitement de l'hélium 3	14
I.2.4 - Régulation de température par chauffage contrôlé	15
I.3 - Thermométrie	16
I.3.1 - Mesure de la pression de vapeur saturante de l'hélium 3 et de l'hélium 4	16
I.3.2 - Thermomètres secondaires utilisés	17
I.4 - Conclusion	19
Bibliographie	21

II - PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX EN L'ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE 23

III - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES DU CHLORURE FERREUX 25

III.1 - Structure cristalline du chlorure ferreux et remarques concernant le spectre de phonons 25

III.2 - Propriétés magnétiques du chlorure ferreux 27

Bibliographie 30

IV - INTERACTIONS SPIN-PHONON ET ONDES MAGNETOELASTIQUES DANS LE CHLORURE FERREUX 32

IV.1 - Généralités sur les interactions spin-phonon 32

IV.2 - Contribution des interactions des phonons et des fluctuations critiques aux anomalies de conductivité thermique 33

IV.3 - Discussion du cas $FeCl_2$ 34

IV.4 - Ondes magnétoélastiques dans le chlorure ferreux 35

IV.4.1 - Hamiltonien des phonons 36

IV.4.2 - Hamiltonien des magnons 36

IV.4.3 - Hamiltonien d'interaction 38

IV.4.4 - Hamiltonien total du système et détermination du spectre des ondes magnéto-élastiques 40

Bibliographie 43

V - CONDUCTIVITE THERMIQUE DES ONDES MAGNETOELASTIQUES 45

V.1 - Modèles de conductivité thermique de réseau 45

V.2 - Mécanismes de diffusion des phonons 46

V.2.1 - Interactions phonon-phonon 48

V.2.2 - Effet de différence de masse 48

V.2.3 - Effet des parois 48

V.3 - Mécanismes de diffusion des magnons 48

V.3.1 - Effet des parois et effet des défauts ponctuels 48

V.3.2 - Interactions à 4 magnons : calcul du temps de relaxation 49

V.4 - Interactions phonon-magnon 52

V.5 - Calcul de la conductivité thermique des modes magnétoélastiques 53

Bibliographie 55

VI - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX EN L'ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE 57

VI.1 - Conductivité thermique en présence d'ondes de spin 57

VI.1.1 - Flux de chaleur perpendiculaire à l'axe c : $K_{\perp}$ (T) 57

VI.1.2 - Flux de chaleur parallèle à l'axe c : $K_{//}$ (T) 62

VI.2 - Remarques concernant la conductivité thermique à très basse température 63

VI.3 - Conclusion 64

Bibliographie 65

VII - CONDUCTIVITE THERMIQUE DU CHLORURE FERREUX SOUS CHAMP MAGNETIQUE 67

VII.1 - Présentation des résultats expérimentaux 67

VII.2 - Discussion des résultats obtenus sous champ magnétique 68

Bibliographie 71

CONCLUSION 72

INTRODUCTION

Depuis les premières mesures effectuées par Slack et Newman[1] en 1958 sur MnO et NiO, de nombreux résultats expérimentaux, relatifs à la conductivité thermique K de matériaux magnétiques, ont été obtenus[2]-[13]. L'analyse de ces résultats nécessite la distinction de trois domaines de température ; notant T_c la température de transition magnétique, ce sont : le domaine des "basses températures" où l'approximation des ondes de spin est valable, à l'opposé le domaine des "hautes températures", lorsque les spins sont essentiellement découplés et enfin la région de transition magnétique $T \simeq T_c$.

Dans le domaine des basses températures, les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent mettent en évidence la possibilité d'un comportement de K (T) différent de celui qui résulterait de la seule conduction par les phonons sans interaction avec les spins (ou encore de celui obtenu pour des matériaux diamagnétiques de structure isomorphe). En particulier, la présence d'ondes de spin peut modifier la conductivité thermique de manières opposées qui peuvent être illustrées[12] par le Y.I.G. et $GdCl_3$. Dans le Y.I.G. les valeurs expérimentales de K, pour $T < T_c$, sont notablement plus élevées[11] que celles qui sont déduites par extrapolation des résultats "hautes températures" : dans ce matériau, les magnons contribuent au transport de la chaleur (pour 80% à $T \simeq 0,5$ K). Par contre, dans le cas de $GdCl_3$, il a été montré que la présence d'ondes de spins a pour effet de diminuer la conductivité thermique qui serait associée à la présence des seuls phonons.

Dans la région de transition magnétique, des anomalies ou pics de résistivité thermique ont été souvent observés. Les exemples sont nombreux ; parmi ceux-ci nous citerons MnO[1], CoF_2[3], $CuK_2Cl_4.2H_2O$[4], $Cu(NH_4)_2Cl_4.2H_2O$[5]-[6], NiO[7], CoO[7], $GdVO_4$[8] et UO_2[9]-[10] qui présente un pic de résistivité thermique particulièrement important. Par contre certains matériaux magnétiques tels MnF_2[3] ne présentent pas d'anomalies sensibles de conductivité thermique.

Dans le domaine des "hautes températures", on observe un comportement de K(T) d'autant plus proche de celui que présenteraient des matériaux diamagnétiques de structure isomorphe que T s'éloigne de la température de transition.

La possibilité d'un comportement inhabituel de la conductivité thermique doit être associée au couplage spin-phonon qui peut se traduire suivant le domaine de température considéré par une interaction magnon-phonon ou une interaction des phonons et des fluctuations critiques.

Les interactions magnon-phonon ont fait l'objet d'un article de revue de Walton[12]. Il distingue, dans le cadre de ses incidences sur la conductivité thermique, trois types d'interaction magnon-phonon :

- Les interactions résonnantes associées à un couplage très fort, ce couplage étant trop intense pour que la contribution des magnons au transport de la chaleur puisse être observée. Le $GdCl_3$ illustre une telle situation.

- Les interactions résonnantes associées à un couplage fort mais donnant lieu à une contribution observable des magnons au transport de la chaleur. C'est le cas présenté par le ferrite de lithium et le Y.I.G.

- Les interactions non résonnantes dont les effets sur la conductivité thermique sont généralement faibles : voir, par exemple, les résultats obtenus pour MnF_2[3],[12] où ces interactions sont associées à un couplage faible.

Deux types de couplage peuvent être distingués :

- un couplage linéaire : dans l'hamiltonien d'interaction intervient un terme linéaire en opérateurs de magnons et en opérateurs de phonons. Ce type de couplage est responsable des interactions résonnantes magnon-phonon.

- un couplage quadratique : l'hamiltonien d'interaction contient un terme quadratique en opérateurs de magnon et linéaire en opérateurs de phonon. Ce cas est généralement celui des transitions de phase magnétique.

L'étude de la conductivité thermique dans la région de transition magnétique est particulièrement complexe et doit être insérée dans le cadre général de la dynamique des changements de phase[14]. Nous signalerons simplement que :

-Les travaux de Kawasaki[15] et de Huber[16], utilisant les lois d'échelles dynamiques, prévoient une conductivité thermique non singulière lors d'une transition magnétique.

-Bien que la récente théorie des "modes couplés" ait été utilisée en particulier par Laramore et Kadanoff[17] et par Kawasaki[18]-[19] pour le calcul de l'atténuation ultrasonore au voisinage d'une transition magnétique (pour $T > T_c$), peu de résultats relatifs à l'application de cette théorie à la conductivité thermique sont actuellement connus.

Une étude approfondie de la région de transition nécessite généralement la connaissance des différents coefficients thermodynamiques et des fonctions de corrélation du système au voisinage de T_c. En particulier, il faut tout spécialement souligner l'intérêt de l'étude de l'atténuation ultrasonore[20] parallèlement à celle de la conductivité thermique : tandis que les ultrasons permettent d'étudier le domaine des basses fréquences (inférieures à 10^{10} Hz) les phonons thermiques font intervenir des fréquences variant entre 3.10^{10} Hz et 10^{13} Hz dans l'intervalle de température 0,3 K - 100 K.

*

* *

*

Cette thèse a pour objet l'étude de la conductivité thermique du chlorure ferreux, cristal présentant une structure antiferromagnétique au-dessous de $T_N = 23,5$ K, et un couplage magnétoélastique important, récemment mis en évidence. Nous noterons $K_\perp$ et $K_{//}$ les conductivités thermiques mesurées perpendiculairement et parallèlement à l'axe ternaire (ou axe c) du cristal. Le travail que nous présentons ici comprend trois parties :

- la description de l'ensemble cryogénique à hélium 3 et de l'appareillage de mesure de la conductivité thermique que nous avons réalisés et mis au point. Elle est suivie de la présentation des résultats de mesure, en l'absence de champ magnétique, de $K_\perp$ (T) de $FeCl_2$ et $CdCl_2$ (diamagnétique de structure isomorphe à celle de $FeCl_2$) et de $K_{//}$ (T) de $FeCl_2$.

- une analyse détaillée de la conductivité $K_\perp$ (T) du chlorure ferreux dans le domaine antiferromagnétique, accompagnée d'une analyse essentiellement qualitative de $K_{//}$ (T).

- une étude expérimentale de la dépendance en champ magnétique de la conductivité thermique de $FeCl_2$.

Les résultats expérimentaux obtenus mettent en évidence un comportement anormal de la conductivité thermique de $FeCl_2$ dans un très large intervalle de température (5 - 50°K) avec un minimum de la courbe $K_\perp$ (T) à une température ($T \sim 18$ K) inférieure à la température de Néel.

Nous montrons que les fluctuations critiques du système de spin, même si elles doivent être prises en considération au voisinage de la transition, ne peuvent être responsables du comportement de la conductivité thermique du chlorure ferreux dans le domaine des basses températures ($T < T_N$). Une interaction résonnante entre phonons et ondes de spin, précédemment suggérée, doit être prise en considération.

Il résulte de cette interaction des modes magnétoélastiques qui comportent, en proportions différentes, une part d'énergie élastique et une part d'énergie magnétique. Le calcul du spectre des excitations magnétoélastiques qui contribuent au transport de la chaleur est effectué et montre la coexistence de deux modes mixtes et d'un mode totalement de type magnon.

Nous proposons une adaptation du calcul du temps de relaxation associé aux interactions à 4 magnons, effectué par Dyson dans le cas d'un ferromagnétique à loi de dispersion parabolique, au cas $FeCl_2$. Tenant compte des différents mécanismes de diffusion des phonons et des magnons, habituellement pris en considération, nous déterminons le temps de relaxation des ondes magnétoélastiques et nous donnons ensuite l'expression de la conductivité thermique qui leur est associée.

Les résultats expérimentaux obtenus en champ nul pour $T < 21$ K sont analysés à l'aide de la théorie de la conductivité thermique des modes magnétoélastiques que nous avons développée, et la constante de couplage magnon-phonon $G_{44} = 3,5$ meV est déterminée. Un accord satisfaisant entre les courbes expérimentales et calculées est obtenu dans tout l'intervalle de température considéré. L'analyse numérique des résultats expérimentaux montre également que la contribution du mode purement magnon est négligeable (inférieure à 2.10^{-3} de la conductivité thermique totale pour toutes les valeurs de T).

Enfin, nous présentons une étude expérimentale de la dépendance en champ magnétique de la conductivité thermique du chlorure ferreux. Les résultats obtenus sont discutés qualitativement. Ils font apparaître en vue de leur analyse, qui n'a pas été abordée ici, l'intérêt d'une étude ultérieure de la variation du spectre des ondes de spin de $FeCl_2$ avec le champ magnétique.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

(1) G.A. SLACK et R. NEWMAN, Phys. Rev. Letters 1, 359 (1958).

(2) G.A. SLACK, Proc. Intern. Conf. Semic. Prague, 1960 (Academic Press, New-York, 1961).

(3) G.A. SLACK, Phys. Rev. 122, 1451 (1961).

(4) G.S. DIXON, J.E. RIVES et D. WALTON, J. Phys. (France) 32, C1-528 (1971).

(5) J.N. HAASBROEK et W.J. HUISKAMP, Phys. Letters 33 A, 173 (1970).

(6) J.N. HAASBROEK, Thèse, Leiden (1971).

(7) F.B. LEWIS et N.H. SAUNDERS, J. Phys. C 6, 2525 (1973).

(8) M.J. METCALFE et H.M. ROSENBERG, J. Phys. C 5, 450 (1972).

(9) O. BETHOUX, P. THOMAS et J. WEIL, C.R. Acad. Sc. Paris 253, 2043 (1961).

(10) K. ARING et A.J. SIEVERS, J. Appl. Phys. 38, 1496 (1967).

(11) R.L. DOUGLASS, Phys. Rev. 129, 1132 (1963).

(12) D. WALTON, Inter. Conf. on Phonon Scattering in Solids, Paris, 1972, La Documentation Française, Paris (1972).

(13) G. LAURENCE, Phys. Lett. A 34, 308 (1971). Voir également : G. LAURENCE et D. PETITGRAND, Phys. Rev. B 8, 2130 (1973) et les références 3-5-6 de cet article.

(14) J. JOFFRIN, Intern. Conf. on Phonon Scattering in Solids, Paris 1972, La Documentation Française, Paris (1972).

(15) K. KAWASAKI, Progr. Theoret. Phys. 40, 706 (1968).

(16) D. HUBER, Solid State Commun 6, 685 (1968).

(17) G.E. LARAMORE et L.P. KADANOFF, Phys. Rev. 187, 619 (1969).

(18) K. KAWASAKI, Phys. Rev. 43, 1097 (1971).

(19) K. KAWASAKI, J. Appl. Phys. 41, 1311 (1970).

(20) A. BACHELLERIE, Thèse, Paris, (1973).

I - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I.1 - MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

Les principales méthodes de mesure de la conductivité thermique peuvent être divisées en deux groupes[1] : les méthodes de mesure en régime dynamique et celles en régime stationnaire. Parmi ces dernières, nous avons choisi la mesure absolue du flux de chaleur linéaire en régime permanent d'écoulement, basée sur l'application directe de la loi de Fourier.

$$K(T) = Q \frac{L}{s} \frac{1}{\Delta T}$$

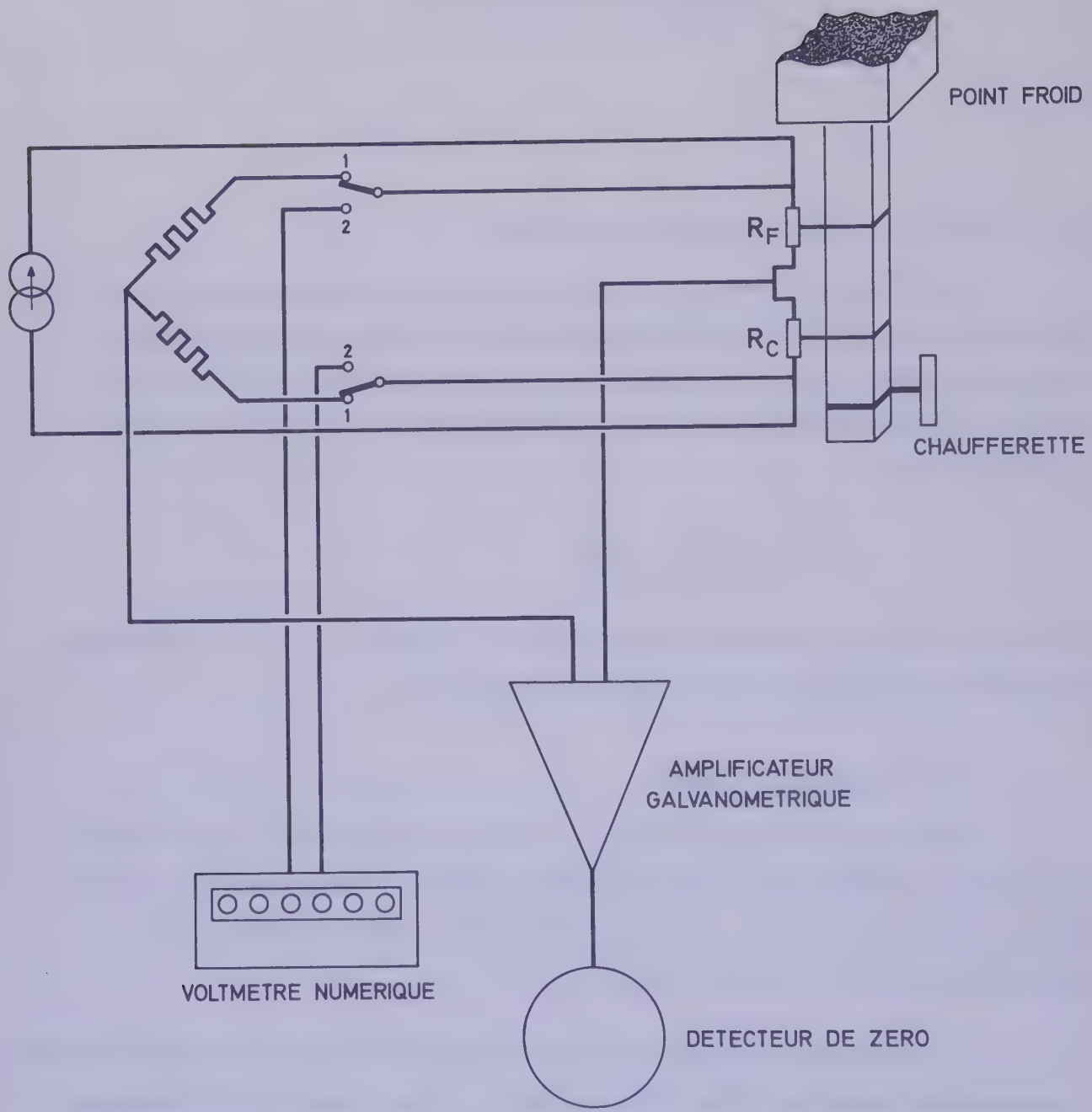
où Q est le courant de chaleur traversant une surface isotherme s et ΔT la différence de température entre deux surfaces isothermes distantes de L.

I.1.1 - Principe de la mesure

Le courant de chaleur est fourni par une résistance électrique (figure 1) située à une extrémité de l'échantillon tandis que l'autre extrémité est fixée à une source froide. Deux thermomètres distants de L fixés sur l'échantillon permettent de déterminer la température moyenne $\bar{T}$ et l'écart de température ΔT.

Les thermomètres utilisés sont deux résistances au carbone préalablement étalonnées et soigneusement appairées (Allen-Bradley ou Speer, suivant l'intervalle de température). A température T_1 du point froid fixée, nous mesurons successivement le rapport R_1/R_2 des résistances des deux thermomètres en l'absence puis en présence du courant de chaleur Q : nous en déduisons le rapport $\frac{\Delta R}{R} = \left(\frac{R_1}{R_2}\right)_{Q=o} - \left(\frac{R_1}{R_2}\right)_{Q\neq o}$. D'autre part la connaissance de la dérivée logarithmique de la caractéristique $R(T)$ soit $\frac{1}{R}\frac{dR}{dT}$ associée au rapport $\frac{\Delta R}{R}$, nous permet de déterminer l'écart de température ΔT. Une description détaillée de cette méthode de mesure du gradient thermique a été faite par Aïn[2] récemment, nous ne la développerons donc pas ici.

FIGURE 1



1 . Mesure de ΔT

2 . Mesure de $\overline{T}$

SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE MESURE DE CONDUCTIVITE THERMIQUE

L'isolement thermique de l'échantillon est obtenu par :

- l'utilisation d'une pompe à adsorbant disposée "in situ", permettant de minimiser la conduction thermique entre l'enceinte expérimentale et l'échantillon,

- l'emploi d'un écran thermique maintenu à une température voisine de celle de l'échantillon,

- la résistance thermique suffisamment élevée des fils de connexions électriques devant celle de l'échantillon (fils de manganin, connexions thermalisées),

- la disposition de barrières de vibration permettant d'obtenir un défaut d'adiabatisme inférieur à 10^{-9} watts au niveau des dispositifs expérimentaux.

Une analyse détaillée des erreurs systématiques et accidentelles dont sont entachées les mesures de T, ΔT, Q et L/s a été effectuée par Bethoux[3] et Neumaier[4]. Par ailleurs la précision de la mesure de ΔT suivant la méthode utilisée dans le présent travail a été discutée par Aïn[2]. Lors d'une mesure classique de conductivité thermique (échantillon long : $L \geqslant s^{1/2}$) et pour $T < 30$ K :

- l'erreur accidentelle sur K est inférieure à 5% (2% sur ΔT, 1% sur T et 1% sur Q),

- l'erreur systématique est estimée à 10%.

I.1.2 - Description de la cellule de mesure spécifique

L'échantillon le plus épais que nous ayons pu obtenir en vue de mesurer $K_{//}$ présente une hauteur de 4,4 mm parallèlement à l'axe c et une section de $8 \times 10\ mm^2$; une telle configuration impose un équipage de mesure inhabituel, représenté figure 2.

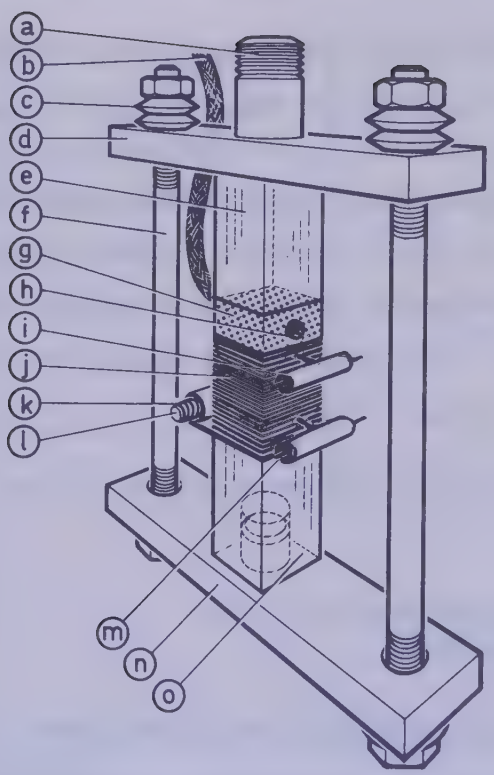
Il doit répondre aux impératifs suivants :

- s'adapter à la minceur de l'échantillon,

- ne pas soumettre l'échantillon à des contraintes qui le cliveraient, donc le pincer et ceci sans contraintes latérales,

- présenter une impédance thermique de deux ordres de grandeur supérieure à celle de l'échantillon.

FIGURE 2



CELLULE EXPERIMENTALE utilisée pour la mesure de la conductivité thermique d'échantillons lamellaires de faible épaisseur (inférieure à 6 mm).

L'échantillon (j) est pincé entre une source froide (g) et une source chaude (k). Afin d'éliminer les contraintes mécaniques dans l'échantillon, des feuilles d'indium de 40 μ d'épaisseur ont été disposées de part et d'autre de l'échantillon pour assurer le contact thermique sur toute la surface d'appui. La source froide est un bloc de cuivre, thermiquement connecté au thermostat du cryostat par l'intermédiaire d'une tresse de cuivre (b) et régulée en température à l'aide d'un ensemble chaufferette-thermomètre (h). La source chaude est composée d'un enroulement de fil de manganin (de résistance linéaire 100 ohms par mètre) disposé autour d'un mandrin en fibre de verre-époxy (l) et enveloppé dans une feuille d'or utilisée comme contact thermique. Le gradient thermique effectif et la température moyenne sont mesurés avec les thermomètres (i) et (m) qui sont connectés thermiquement à l'échantillon par des fils de cuivre de diamètre 0,5 mm scellés dans deux trous latéraux d'entraxe 3,1 mm. Les différents contacts thermiques ont été effectués avec du vernis "G.E. 7031" ou de la graisse silicone, suivant l'intervalle de température exploré. Les différents composants ainsi disposés sont introduits dans une pince. Celle-ci est composée de deux cales parallèles (e) et (o) positionnées à l'aide de tiges filetées en nylon (f). Ainsi l'impédance thermique parallèle de l'équipage est maximisée par l'utilisation du matériau structural ayant la conductivité thermique la plus faible. La quasi totalité de l'ensemble pince-tirants, qui interesse le frettage de l'échantillon, est en nylon afin d'obtenir un serrage indépendant de la température et ainsi des mesures reproductibles. Tous les fils de connexions électriques sont en manganin ; les contreplaques (d) et (n), leurs tétons de centrage et la fixation mécanique (a) sont en laiton.

La précision des mesures effectuées avec ce dispositif n'est pas limitée par la mesure des écarts de température ou l'impédance thermique parallèle de l'équipage mais par l'incertitude attachée à la mesure de l'entraxe des ondes de température : celle-ci peut être estimée à ~ 5%. D'autre part, la qualité de l'échantillon semble être le facteur déterminant de la reproductibilité des mesures d'un échantillon à un autre ; c'est pourquoi nous avons pris le plus grand soin lors de la découpe des échantillons afin de ne pas les altérer physiquement ou chimiquement, comme nous allons le préciser dans le paragraphe suivant.

1.1.3 - Précautions expérimentales nécessitées par la manipulation du chlorure ferreux

Le chlorure ferreux est un matériau de manipulation et d'usinage particulièrement délicats. En effet, il est facilement clivable, relativement malléable et très hygroscopique. Par ailleurs, les cristaux élaborés jusqu'à présent peuvent être considérés comme un empilement suivant l'axe c de monocristaux de faible épaisseur (de l'ordre du dixième de millimètre). La fragilité des échantillons implique un usinage sans frottement excessif et sans chocs mécaniques à l'aide de meules minces à grains sertis, le refroidissement devant être fait par jet d'hélium gazeux à température ambiante. Une description détaillée des différents modes d'usinage a fait l'objet d'une note technique interne[5].

En raison du caractère hygroscopique de nos échantillons, leur montage dans le cryostat a été effectué de deux façons différentes utilisées indifféremment :

- soit sous atmosphère d'hélium gazeux, à l'intérieur d'un sac en plastique transparent muni de gants et entourant le cryostat,

- soit en protégeant l'échantillon en l'enduisant d'une très fine couche de graisse silicone qui constitue une impédance thermique négligeable parallèle à celle de l'échantillon.

1.2 - DISPOSITIFS CRYOGENIQUES

1.2.1 - Introduction

Dans le présent travail n nous avons été amenés à effectuer des mesures de conductivité thermique dans la gamme de températures 0,3°K - 80°K. Deux types d'appareillage ont été construits pour couvrir les deux gammes de températures :

0,3 K - 1,2 K : cryostat à hélium 3
1,2 K - 80 K : cryostat à hélium 4

Les principes de construction et de fonctionnement des cryostats à hélium 3 et à hélium 4 sont rigoureusement identiques, le second étant déduit du premier par suppression du circuit hélium 3. Ce dernier comprend pour l'essentiel un échangeur, un thermostat à

hélium 3, une ligne de pompage de l'hélium 3. Nous ne décirons donc que le seul cryostat à hélium 3 dont les caractéristiques principales sont les suivantes :

- thermostat à hélium 4 de 200 cm^3, réalisé en acier inoxydable,

- thermostat à hélium 3 de 15 cm^3, réalisé en acier inoxydable et muni d'un échangeur de Kapitza de surface utile de 800 cm^2,

- mise en oeuvre, pour le montage des écrans de l'enceinte à vide d'isolement thermique et de l'enceinte expérimentale, de brides mécaniques de raccordement étanches "basses températures",

- volume expérimental important (environ 200 cm^3),

- possibilité d'utilisation d'une bobine supraconductrice de diamètre extérieur 100 mm et de diamètre intérieur 40 mm ; cette configuration permet d'obtenir un champ magnétique maximum de 80 kG à 2 K,

- température d'utilisation comprise entre 1,2 K et 80 K en utilisant seulement l'hélium 4 comme cryogénique,

- température comprise entre 0,250 K et 3 K en utilisant l'hélium 3 et l'hélium 4 comme fluides cryogéniques. Les températures inférieures à 0,320 K sont obtenues par cryopompage de l'hélium 3.

Les températures intermédiaires des intervales 0,250 K - 1,2 K et 1,2 K - 4,2 K peuvent être obtenues par régulation de pression ou par régulation par chauffage contrôlé. Les températures comprises entre 4,2 K et 80 K sont obtenues par chauffage contrôlé.

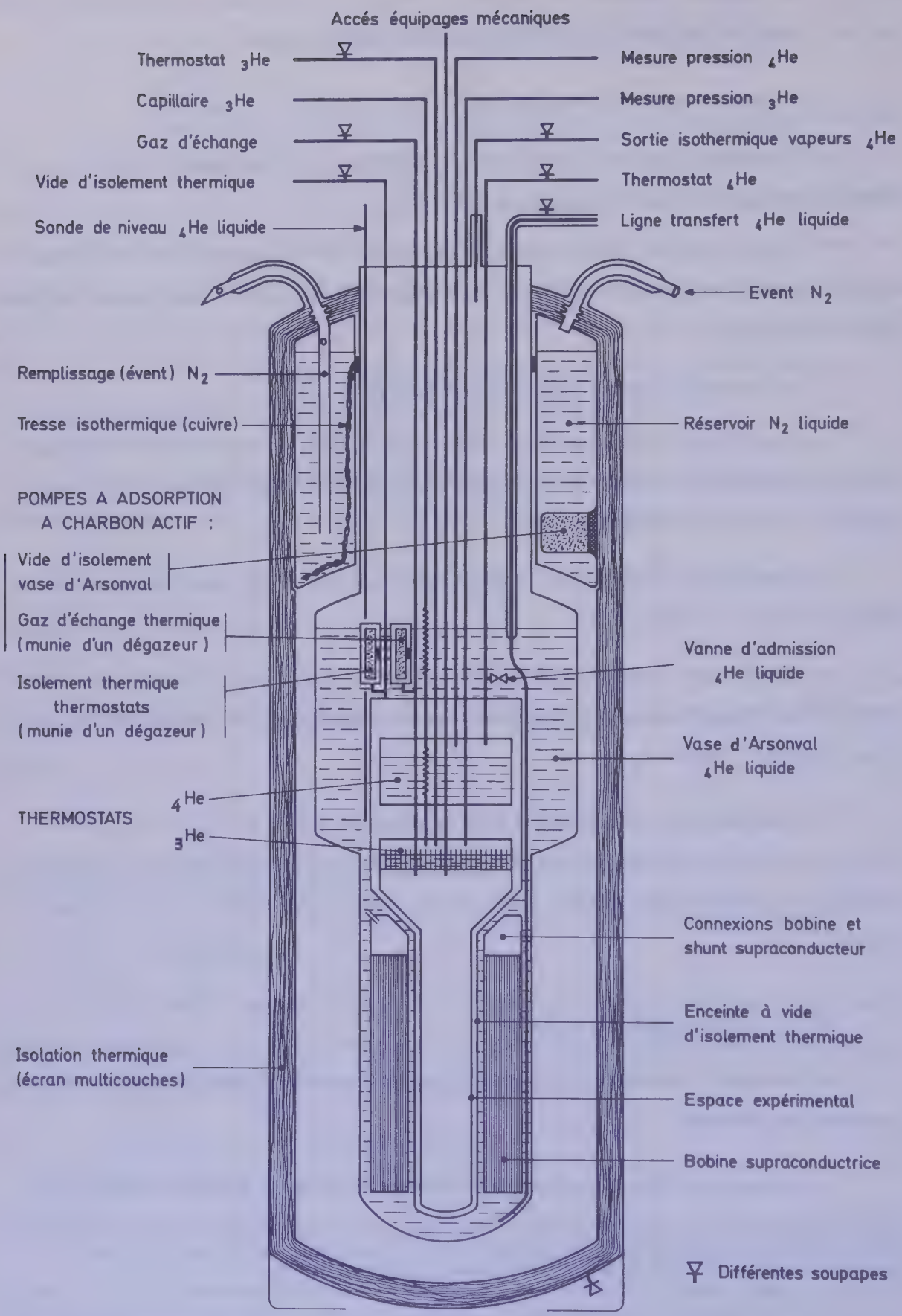
1.2.2 - Description du cryostat

L'ensemble cryostatique[6] (figure 3) comprend successivement depuis le milieu à température ambiante :

- un vase d'Arsonval contenant de l'hélium 4 liquide (4 litres) bouillant sous pression atmosphérique, ce vase est muni d'un écran thermique à azote liquide captant le flux thermique 300 K - 77 K qui est d'environ 5 watts.

- une enceinte à vide baignant dans l'hélium 4 liquide et servant à isoler les thermostats secondaires et l'enceinte expérimentale de la température 4,2 K.

FIGURE 3



ENSEMBLE CRYOSTATIQUE

- un thermostat à hélium 4 bouillant sous pression réduite. Sa capacité est de 200 cm^3 et son autonomie de 2 à 10 heures, selon la puissance calorifique dissipée lors des mesures ($<$ 100 mW à 4,2 K) et le nombre de condensations effectuées sur l'hélium 3. L'énergie rayonnée reçue par le thermostat étant émise par des surfaces thermalisées à 4,2 K, le flux de chaleur reçu est très réduite ; d'autre part un diaphragme limite la largeur frontale du film de Rollin dans le tube de pompage en permettant toutefois de conserver les conditions expérimentales requises lors des indispensables manipulations de thermométrie. L'hélium liquide de ce thermostat est prélevé "in situ" dans le vase à hélium 4. La température du thermostat peut être régulée entre 4,2 K et 1 K, grâce à un système de pompage approprié.

- un thermostat à hélium 3 liquide (figure 4) procurant des températures comprises entre 0,250 K et 1,2 K. Sa capacité est d'environ 15 cm^3 et son autonomie pratique moyenne de 6 heures (puissance reçue de 2.10^{-5} watt minimum). Le boitier du thermostat est en acier inoxydable pour raison de fiabilité, mais un échangeur en cuivre, composé de bandelettes déployées de 0,2 x 10 mm^2 de section et de 50 mm de longueur moyenne (surface de contact totale avec le liquide de 800 cm^2) est connecté à une borne de cuivre d'ancrage thermique externe. L'hélium 3 est liquéfié par condensation dans un échangeur constitué par un tube capillaire aplati et enroulé en spirale dans le fond du thermostat hélium 4.

- une enceinte expérimentale isotherme où se trouve la cellule de mesure.

Pour satisfaire aux impératifs suivants :

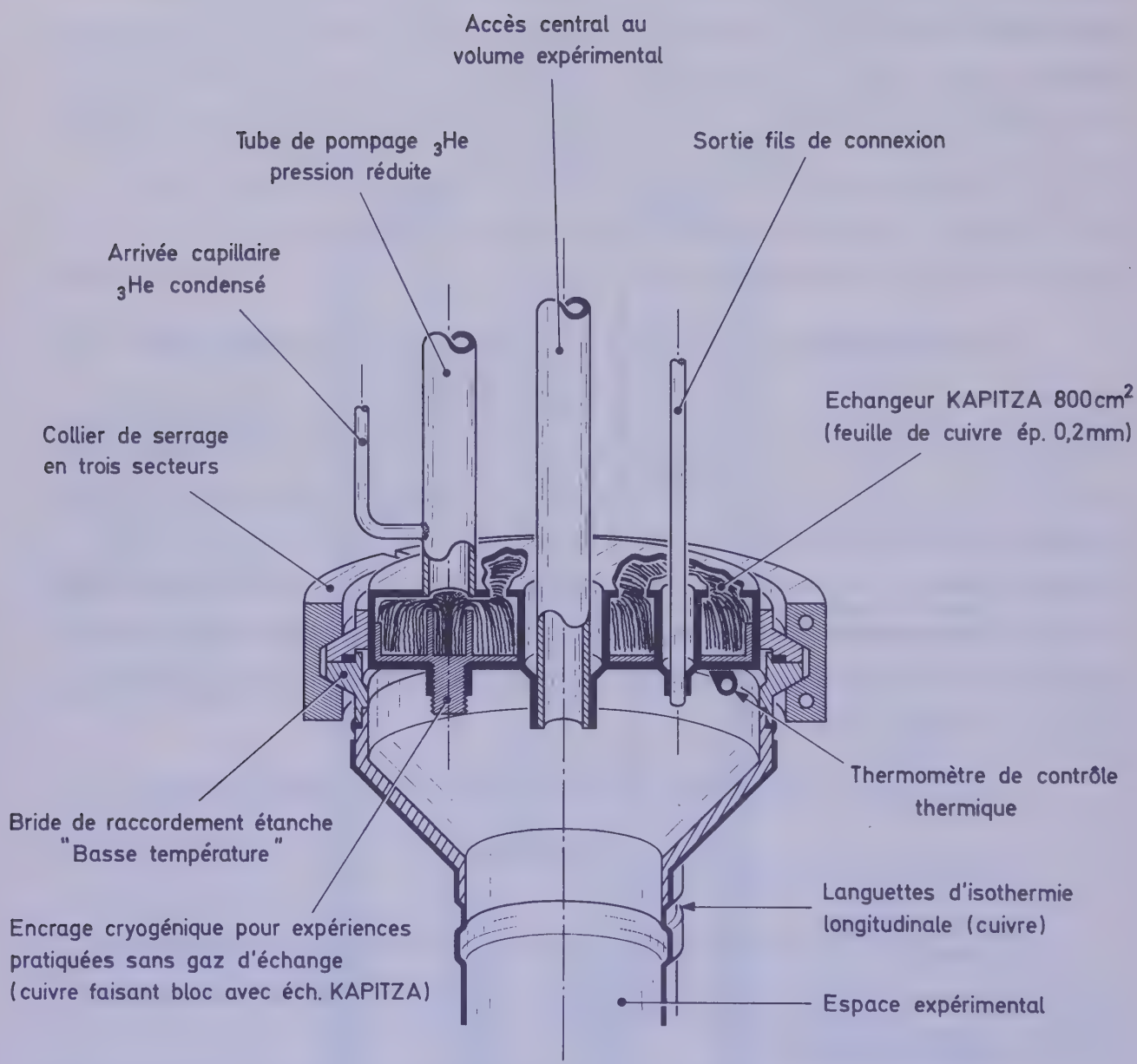
- maintient d'une pression suffisante (quelques mm Hg) de gaz d'échange dans l'enceinte à vide d'isolement hermique au cours du prérefroidissement et du remplissage en hélium liquide (transfert),

- réobtention d'un vide d'isolement thermique de 10^{-6} mm Hg ou moins dès la fin du transfert,

- possibilité d'introduire temporairement un gaz d'échange destiné à thermaliser l'échantillon pour les opérations de contrôle puis d'obtenir le vide d'isolement thermique nécessaire aux mesures thermiques effectuées.

nous avons disposé une première pompe à adsorbant sur le circuit de pompage de l'enceinte d'isolement thermique et une seconde sur celui de l'enceinte expérimentale. Chacune de

FIGURE 4



THERMOSTAT A HELIUM 3

ces pompes à adsorbant est constituée d'une plaquette de charbon actif compacté et thermalisé à l'aide de brins de cuivre très fins (diamètre 20 μ, longueur 3 mm). Cette plaquette, de diamètre 35 mm et d'épaisseur 10 mm, est munie en son centre d'une résistance de carbone (Speer 470 Ω , $\frac{1}{2}$ watt) servant à la chauffer pendant son dégazage. Le bloc de pompage ainsi obtenu est relié thermiquement au vase $_4$He par une impédance thermique convenablement adaptée qui permet de maintenir la pompe, pendant les périodes de dégazage, à une température d'environ 20 K pour une puissance de chauffage voisine de 0,1 watt (valeur réaliste admissible au niveau du vase $_4$He).

1.2.3 - Banc de traitement de l'hélium 3

L'hélium 3 est stocké dans une réserve d'acier inoxydable sous une pression de 375 torr et la quantité d'hélium 3 stocké est de 7,5 litres N.T.P.

Le banc de traitement de l'hélium 3, représenté sur la figure 5, réalise sept fonctions principales :

a) Condensation (10-6-2 pompe primaire-8-thermostat) ; la pompe primaire de débit volumique nominal 12 m^3/h est utilisée comme compresseur.

b) Contrôle de pression de l'hélium 3 du thermostat, utilisé comme régulation de température jusqu'à 0,5 K (thermostat-12-pompe primaire-5-6-10-réserve- réinjection par 9) ; la soupage absolue 5 permet d'éviter la dérive de pression lors de la réinjection par 9.

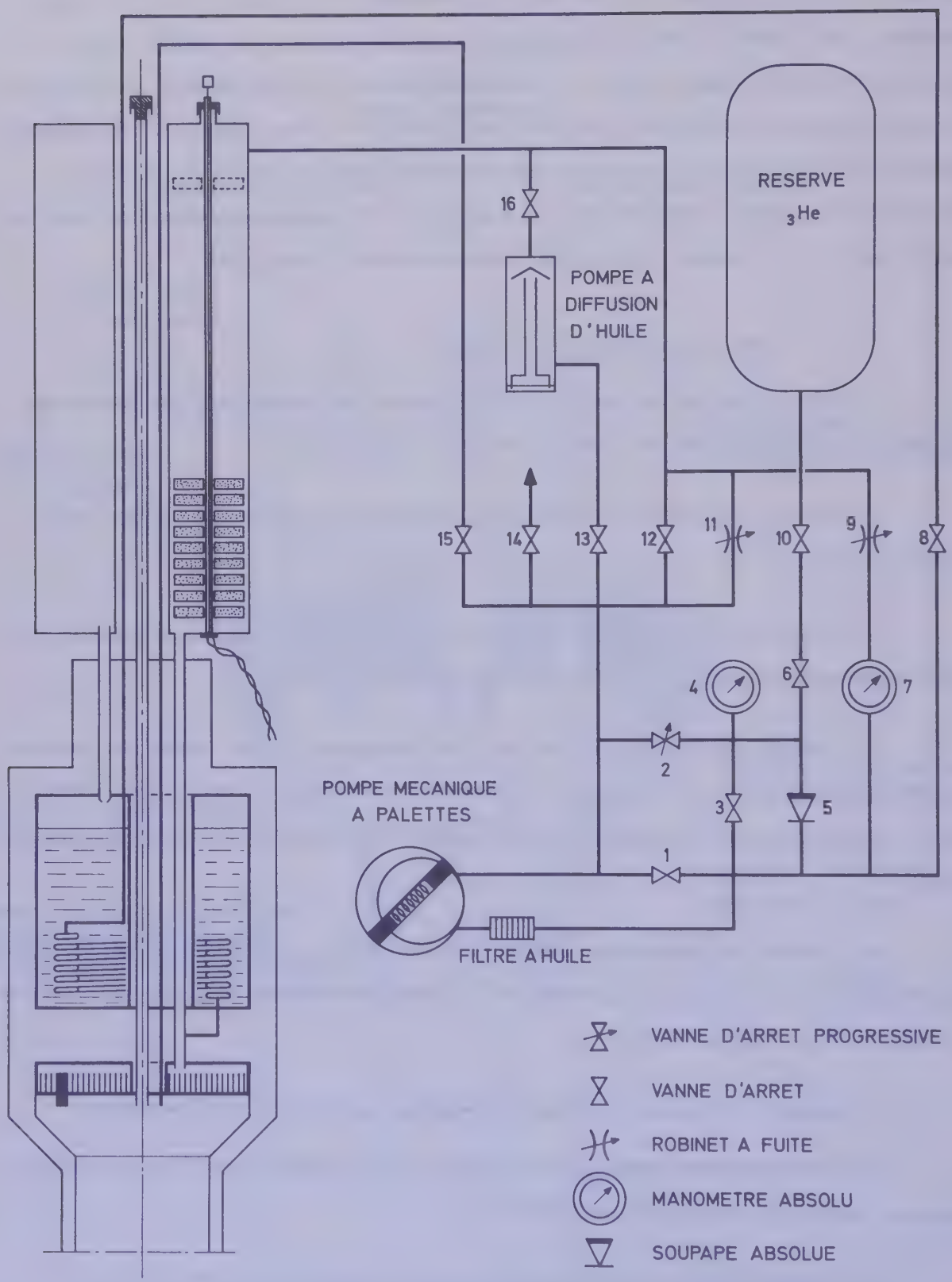
c) Contrôle de pression de l'hélium 3 du thermostat, utilisé comme régulation de température de 0,6 K à 0,34 K (thermostat-16-pompe secondaire-13-pompe primaire-5-6-10-réserve-réinjection par 9 et 11).

d) Rappel à la réserve (thermostat-16-pompe secondaire-3-6-10-réserve).

e) Fonctionnement avec pompe à charbon actif (baissée) pour obtention de températures comprises entre 0,4 K et 0,250 K.

f) Fonctionnement avec pompes primaire ou secondaire sans réinjection, et ajustage de la température par chauffage contrôlé au niveau du thermostat.

FIGURE 5



BANC DE TRAITEMENT DE L'HELIUM 3

g) Repos : vannes fermées et plus particulièrement celles, alignées de 8 à 15, qui isolent le banc de traitement de l'hélium 3 ; la vanne 1 est ouverte pour shunter la pompe primaire après son arrêt.

La régulation de température par chauffage contrôlé, utilisée dans les cas e) et f) sera décrite dans le paragraphe suivant. Elle est d'une utilisation souple et rapide bien que limitant l'autonomie du thermostat pour des valeurs élevées de température. Les manipulations de thermométrie pour lesquelles l'appareil est aussi conçu légitiment cependant les circuits de régulation de température par contrôle de pression de l'hélium, qui minimisent les pertes thermiques.

I.2.4 - Régulation de température par chauffage contrôlé

Dans l'espace expérimental se trouve un "point froid" auquel est fixé le cristal à étudier. Ce point froid est :

- d'une part, relié thermiquement soit au thermostat à hélium 3 soit au thermostat à hélium 4 suivant la gamme de température désirée,

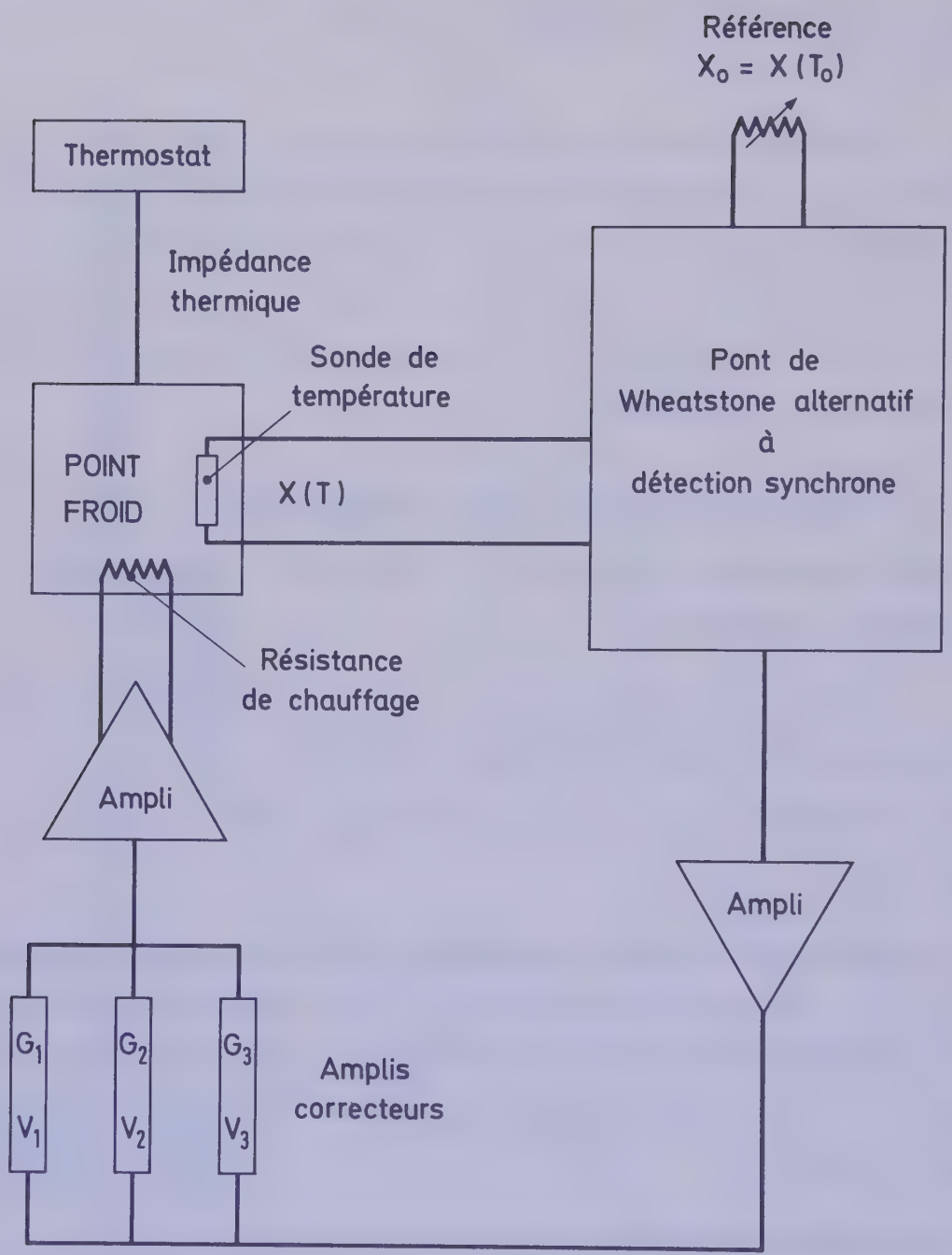
- d'autre part, équipé d'une sonde de température et d'un enroulement de chauffage.

Il importe que le couplage thermique sonde-enroulement de chauffage soit le plus fort possible. Ceci a été obtenu en utilisant pour point froid un bloc de cuivre O.F.H.C. dans lequel est noyée la sonde et en choisissant pour réaliser l'enroulement de chauffage, un fil de chromel de diamètre 0,1 mm, collé au bloc de cuivre à l'aide de vernis "G.E. 7031".

L'ensemble de régulation électronique (figure 6) comprend :

- un pont de mesure "3 fils", dont un bras comporte la sonde de régulation (résistance de carbone). Le pont est alimenté par le signal de référence d'un détecteur synchrone. $X_o = X(T_o)$ étant la valeur de consigne, à une température T du bloc à réguler correspond une valeur $X = X(T)$ de la sonde et un signal de déséquilibre du pont $E = f(X - X_o)$.

FIGURE 6



SCHEMA DE PRINCIPE DE LA REGULATION
DE TEMPERATURE PAR CHAUFFAGE CONTROLE

- un préamplificateur alternatif associé au pont de mesure.

- un amplificateur correcteur à trois actions ajustables :

1) l'action proportionnelle délivrant une tension

$$V_1 \propto E\ (t)$$

2) l'action dérivée délivrant une tension

$$V_2 \propto \frac{\partial E\ (t)}{\partial t}$$

3) l'action intégrale délivrant une tension

$$V_3 \propto \int_o^t E\ (t')\ dt'$$

- un amplificateur continu qui fournit une puissance W :

$$W \propto G_1 V_1 + G_2 V_2 + G_3 V_3$$

où G_1, G_2 et G_3 sont des gains ajustables qui doivent être adaptés à la température de fonctionnement du cryostat.

- l'enroulement de chauffage.

1.3 - THERMOMETRIE

La mesure de la température a été effectuée soit au moyen de thermomètres primaires (tension de vapeur de l'hélium 3 et tension de vapeur de l'hélium 4), soit au moyen de thermomètres secondaires (résistances au carbone, résistances au germanium dopé) eux-mêmes précédemment étalonnés par référence à des thermomètres primaires.

1.3.1 - Mesure de la pression de vapeur saturante de l'hélium 3 et de l'hélium 4

La tension de vapeur de l'hélium 3 ou de l'hélium 4 est :

- soit comparée à une pression de référence (le vide) dans un manomètre hydrostatique, pour les pressions supérieures à quelques mm de mercure,

- soit mesurée directement dans une jauge à compression, type Mac Leod, pour les pressions inférieures à 5 mm de mercure. Deux fluides hydrostatiques sont utilisés : le mercure et le phtalate de butyle.

L'analyse des corrections à effectuer lors d'une mesure de pression a été faite précédemment[6]. Rappelons que ces corrections sont essentiellement dues :

- à la variation de la masse volumique du mercure avec la température,

- à la valeur du champ de gravitation local,

- aux pertes de charge entre le thermostat et l'extrémité du tube de lecture de pression,

- à l'effet thermomoléculaire[7]-[10] (gradient de pression qui s'établit entre deux parties d'un tube clos qui sont à des températures différentes).

Une précision voisine de 10^{-3} K peut être obtenue dans l'intervalle de température 1°K-0,5°K ; elle devient inférieure à 10^{-3} K pour $T < 0,5$ K.

Nous avons utilisé les échelles de températures suivantes :

- échelle de tension de vapeur de l'hélium 3[11] recommandée comme étalon de thermométrie de 0,3 K à 3,2 K par le Comité International de Poids et Mesure de 1962,

- l'échelle de tension de vapeur de l'hélium 4[12] recommandée comme étalon international de thermométrie de 1 K à 5,2 K par la Conférence Internationale des Poids et Mesures de 1958. Signalons que nous avons utilisé les deux échelles ($_3$He et $_4$He) dans la région de température où elles se recoupent.

I.3.2 - Thermomètres secondaires utilisés

Résistances de carbone

Parmi les nombreux types de résistances de carbone actuellement disponibles notre choix s'est fait suivant la gamme de température envisagée et les sensibilités désirées. Au-dessus de 1 K, les résistances radio Allen-Bradley 1/8 watt, 27 Ω présentent la sensibilité requise pour les mesures de conductivité thermique tandis qu'en-dessous de 1 K et jusqu'à 0,3 K, les résistances Speer 1/2 watt, 470 Ω sont préférées pour leur sensibilité

plus faible et des valeurs de résistance acceptables : d'environ 1 k Ω à 1 K, elles atteignent 8 k Ω à 0,3 K.

Ces résistances, composées d'un agglomérat de grains de carbone, suivent en première approximation une loi $\frac{1}{T} \propto \log R$. Pratiquement, les résultats des étalonnages effectués pour chacune des résistances utilisées ont été traités numériquement à l'aide des expressions analytiques données par Clément et Quinnel[13] pour les résistances Allen-Bradley et par Hetzler et Walton[14] pour les résistances Speer, soit respectivement :

$$C/T = \log R + A.\log R - B$$

et

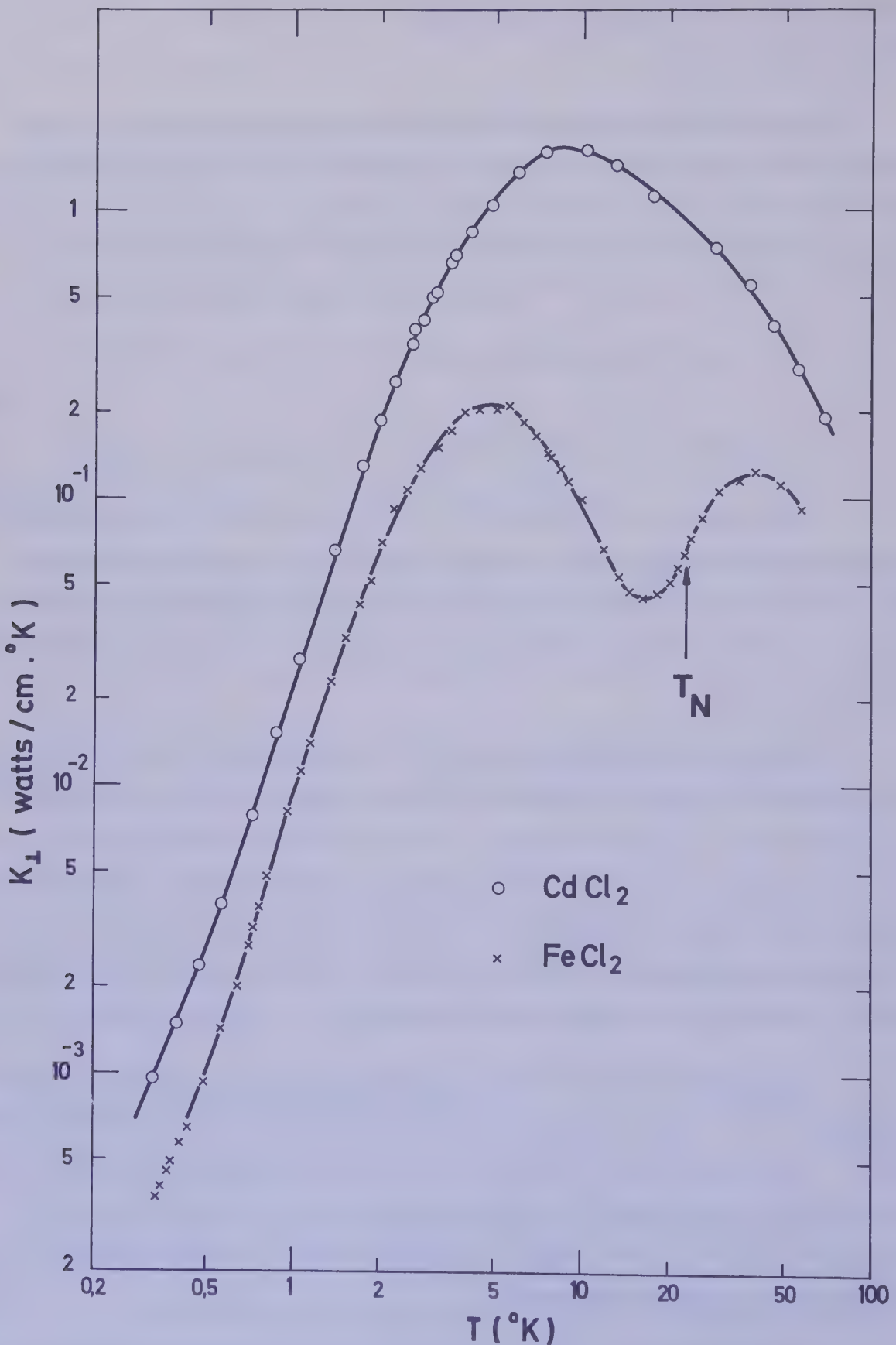
$$1/T = A + BR + CR^n$$

La détermination des paramètres A, B et C a été effectuée par une méthode de moindres carrés faisant intervenir pour chaque lissage une quinzaine de points d'étalonnage. L'expression analytique obtenue est retenue lorsque la moyenne des écarts quadratiques sur les valeurs calculées de R(T) (moyenne effectuée sur tous les points d'étalonnage) est inférieure à 1%.

Une étude détaillée de la reproductibilité des résistances de carbone préalablement vieillies par cyclage thermique a été effectuée récemment par Kopp et Ashworth[15]. Ils ont déterminé que pour ces résistances, la reproductibilité est meilleure que 0,5 K à 4 K. Pour nos mesures à $T < 1$ K, nous avons seulement effectué avec un soin particulier l'opération de vieillissement des résistances utilisées. Pour les températures inférieures à 1 K, nous avons effectué après chaque cycle thermique différents points d'étalonnage pour contrôler l'évolution correspondante des courbes R (T).

La magnétorésistance des sondes au carbone a fait l'objet de plusieurs études expérimentales[16]-[17]. Nous nous contenterons de signaler qu'elle varie proportionnellement à $H^2T^{-1,5}$ et est assez faible aux températures supérieures à 4 K ($< 10^{-3}$/1 kG à 4,2 K). Les mesures sous champ magnétique présentées dans ce travail ont été effectuées pour $T > 2$ K et $H < 40$ kG ; nous n'avons donc pas tenu compte de la magnétorésistance résultant de ces conditions expérimentales.

FIGURE 7



VARIATIONS DE $K_\perp$ (T) de $FeCl_2$ et $CdCl_2$

Résistances de germanium

Nous avons utilisé des résistances de germanium comme thermomètres de référence aux températures inférieures à 1 K. Ces thermomètres présentent l'avantage d'une reproductibilité au moins dix fois supérieure à celle des résistances au carbone.

La variation en température des résistances de germanium peut être représentée par une loi de la forme :

$$R = A\ T^{-B}\ \exp\ (C/T)$$

où A, B et C sont des paramètres à déterminer. Une expression de ce type n'est satisfaisante que dans un faible intervalle de température. Par ailleurs, Blakemore et col.[18] ont proposé l'expression polynomiale.

$$\log T = \sum_{j=o}^{n} B_j\ (\log R)^j$$

qui nous a permis un lissage de la courbe R (T) dans des intervalles de température étendus.

I.4 - CONCLUSION

Nous avons développé et utilisé un ensemble cryostatique destiné à la mesure de la conductivité thermique, qui permet de couvrir la gamme de températures 0,300 K - 80°K suivant le fluide cryogénique utilisé (hélium 3 ou hélium 4). Les problèmes de thermométrie et de régulation de température ont été traités avec un soin particulier :

- l'étalonnage des résistances au carbone et des sondes de germanium utilisées a été effectué, aux températures inférieures à 4,2 K, par mesure de la pression de vapeur saturante de l'hélium. Aux températures supérieures à 4,2 K, nous avons pris pour étalon une "cryostance C.G.E." étalonnée.

- pour des températures inférieures à ~ 30°K, le dispositif de régulation par chauffage contrôlé utilisé permet de réguler tous les 10 mK , la précision de la régulation étant nettement meilleure que 1 mK pour $T < 4$ K.

L'autonomie du système est d'environ dix heures en l'absence de bobine supraconductrice ou de puissances de chauffage importantes.

Nous avons également conçu et réalisé un équipage expérimental original qui permet de mesurer la conductivité thermique d'échantillons lamellaires de faible épaisseur (inférieure à 6 mm).

Lors d'une mesure classique de conductivité thermique, effectuée sur un échantillon long, l'erreur accidentelle sur K est inférieure à 5% tandis que l'erreur systématique est estimée à ~ 10%. Dans le cas d'une mesure effectuée sur un échantillon de faible épaisseur (mesure de $K_{//}$ de $FeCl_2$, par exemple), la précision des mesures est limitée essentiellement par l'incertitude attachée à la détermination du facteur géométrique : celle-ci peut être supérieure à 5%.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

(1) P.S. NAYAR, J.K.D. VERMA et B.D. NAG, Solid State Technology 12, 43 (1969).

(2) M. AIN, Thèse de 3ème Cycle, Orsay (1973).

(3) O. BETHOUX, Thèse de Docteur-Ingénieur, Grenoble (1963).

(4) K. NEUMAIER, Thèse d'Etat, Grenoble (1969).

(5) O. TESTARD, Note interne.

(6) O. TESTARD, Thèse d'Université, Orsay (1966).

(7) G. DER NIGOHOSSIAN et P. ROUBEAU, Rapport C.E.A.-R-3485 (1968).

(8) T.R. ROBERTS et S.G. SYDORIAK, Phys. Rev. 102, 304 (1956).

(9) A. FREEDI et I. MODENA, Cryogenics 8, Vol. 2, 18 (1968).

(10) V.P. PESHKOV et K.N. ZINOV'EVA, Rep. Progr. Phys. 22, 504 (1959).

(11) THE T_{62} He^3 TEMPERATURE SCALE, Los Alamos Scientific Laboratory, LAMS-2701 Physics (1962).

(12) THE 1958 He^4 SCALE OF TEMPERATURE, Journal of Research of the N.B.S. 64A, 1 (1960).

(13) J.R. CLEMENT et E.H. QUINNEL, Rev. Sc. Instr. 23, 213 (1952).

(14) M.C. HETZLER et D. WALTON, Rev. Sc. Instr. 39, 1656 (1968).

(15) F.J. KOPP et T. ASHWORTH, Rev. Sc. Instr. 73, 327 (1972).

(16) D.L.DECKER et H.L. LAQUER, Cryogenics 6, 481 (1969).

(17) B.C. BELANGER, Rev. Sc. Instr. 40, 1082 (1969).

(18) J.S. BLAKEMORE, J. WINSTEL et R.V. EDWARDS, Rev. Sc. Instr. 41, 835 (1970).

II - PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX EN L'ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE

Nous avons mesuré la conductivité thermique du chlorure ferreux et du chlorure de cadmium, perpendiculairement à l'axe c, dans l'intervalle de température 0,3 K - 70 K, puis celle du chlorure ferreux parallèlement à l'axe c dans l'intervalle de température 1 K - 70 K. Nos résultats sont exposés ci-dessous.

Q étant le flux de chaleur, nous noterons par la suite $K_{\perp}$ (T) et $K_{//}$ (T) les conductivités thermiques mesurées avec $Q \perp c$ et $Q // c$ respectivement.

Les résultats expérimentaux présentés ci-après ont été obtenus pour des échantillons de caractéristiques géométriques données dans le tableau I.

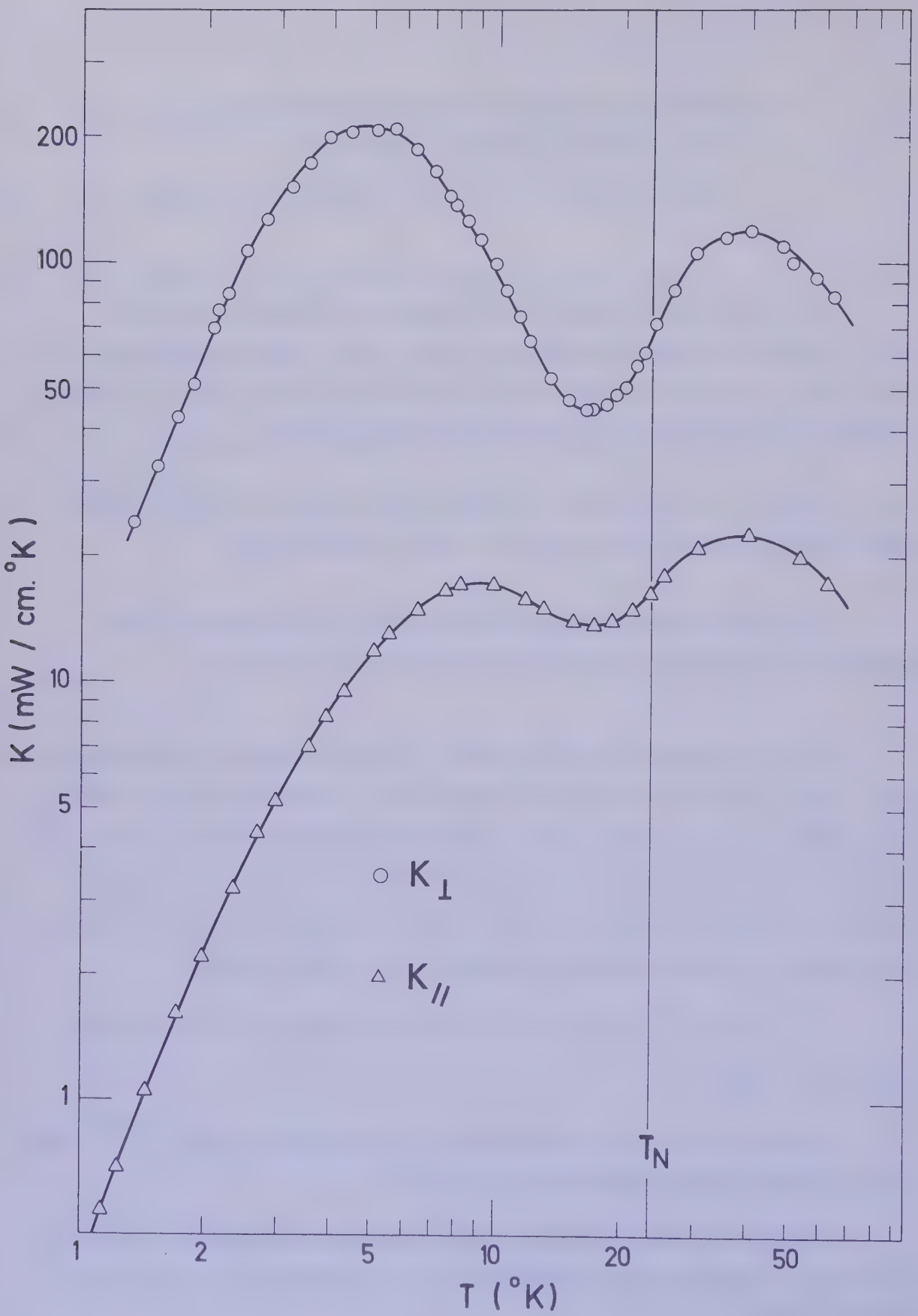
La figure 7 présente les variations de $K_{\perp}$ (T) dans l'intervalle de température 0,3°K - 70K pour les deux matériaux isomorphes $FeCl_2$ (antiferromagnétique) et $CdCl_2$ (diamagnétique). Le comportement de la conductivité thermique du chlorure de cadmium étant "classique", la comparaison des deux courbes permet de mettre en évidence l'anomalie de conductivité thermique liée à la nature magnétique du chlorure ferreux. Dans la suite nous nous intéresserons exclusivement à ce dernier matériau.

La variation de $K_{\perp}$ en fonction de la température (figures 8 et 9) présente le comportement suivant :

- entre 0,3 K et 2 K, la conductivité varie globalement comme $T^{3 \pm 0,1}$, mais présente une légère dépression entre 0,4 K et 0,9 K,

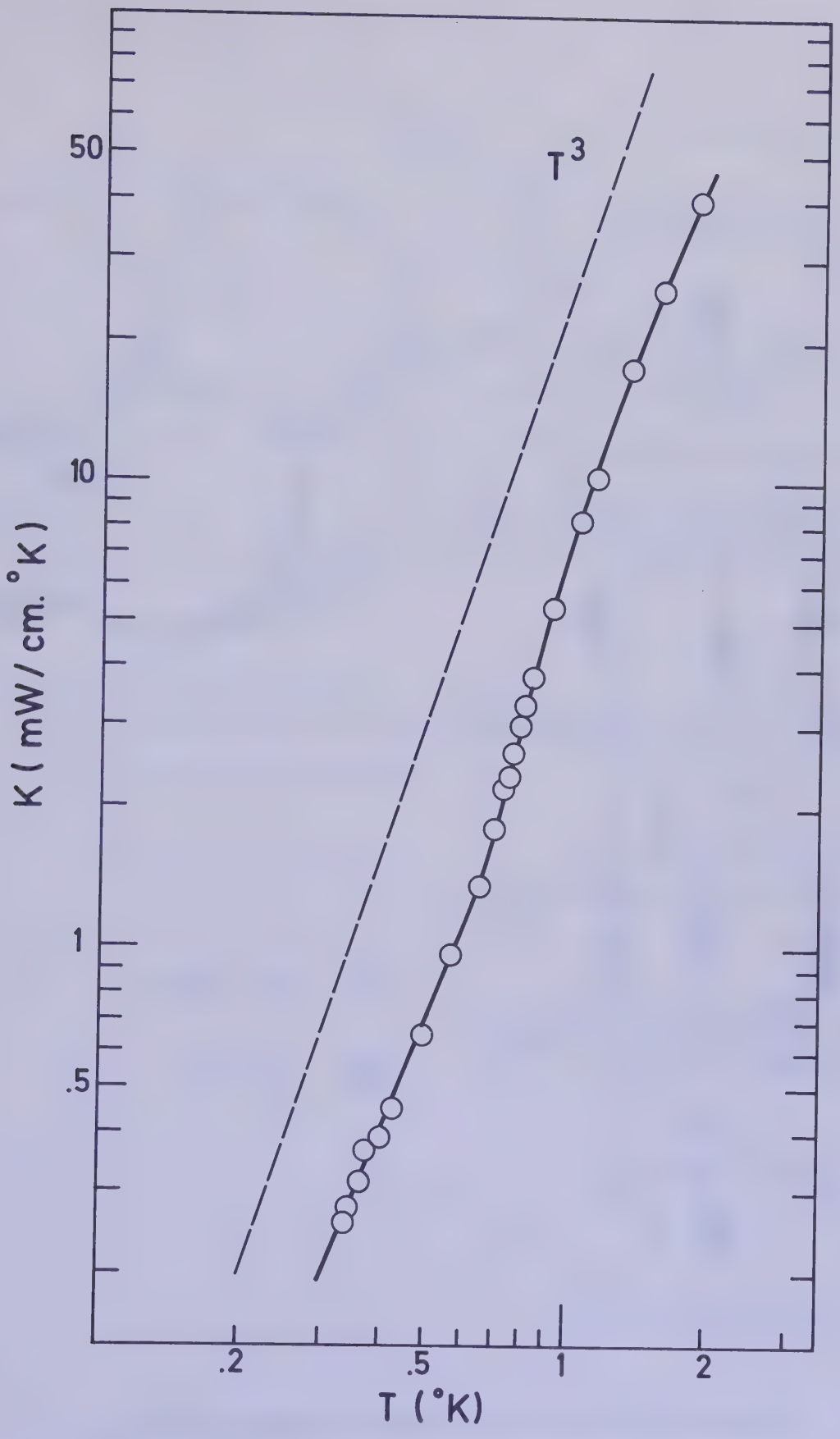
- entre 2 K et 4 K, les valeurs de $K_{\perp}$ s'écartent sensiblement de la variation en T^3, puis on observe un premier maximum à 5°K, suivi entre 6 K et 17 K d'une décroissance de $K_{\perp}$,

FIGURE 8



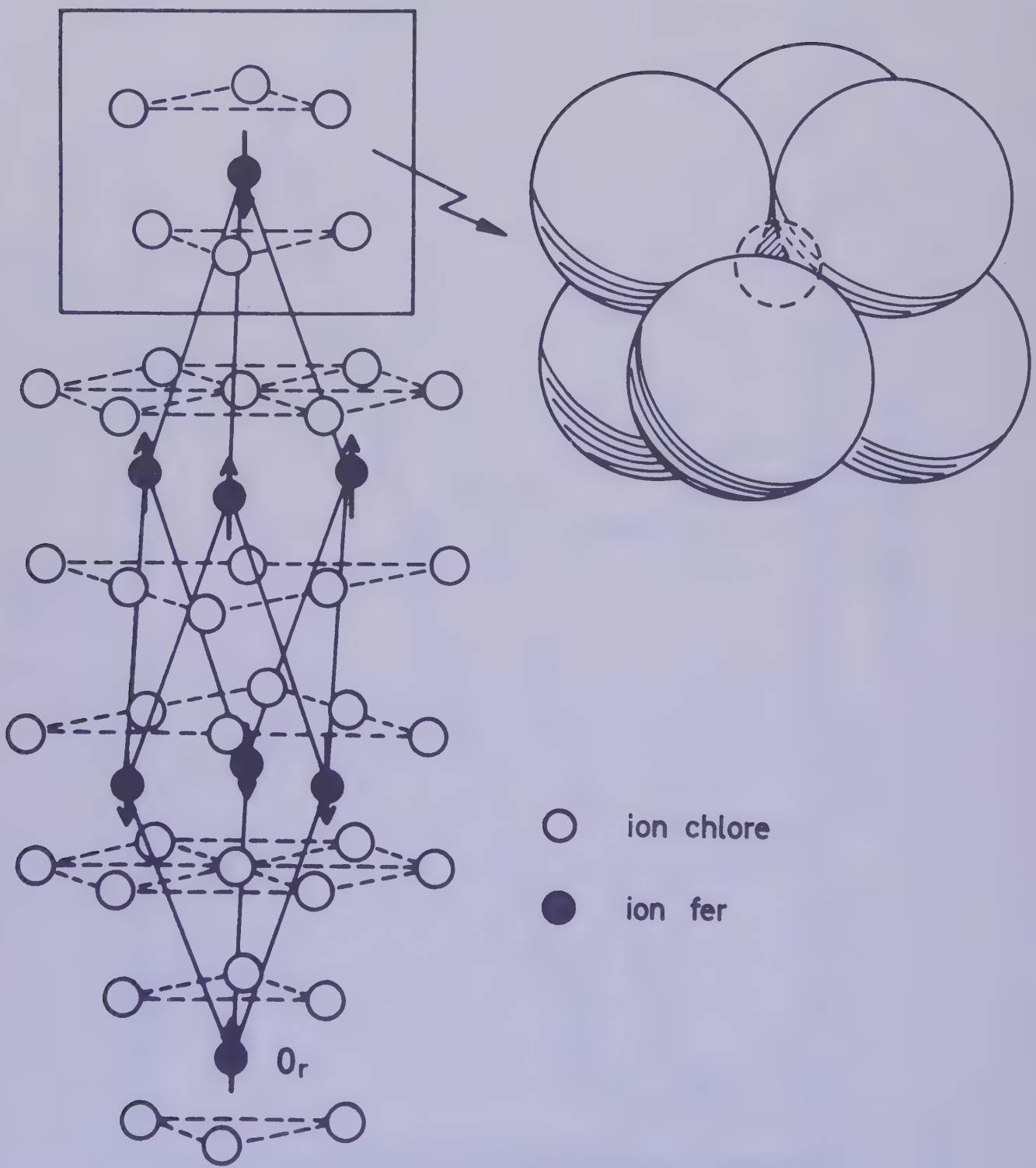
VARIATIONS DE $K_{\perp}$ (T) et $K_{//}$ (T) de $FeCl_2$

FIGURE 9



VARIATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE K_1 (T) de FeCl pour $T < 2°K$

FIGURE 10



REPRESENTATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DU $FeCl_2$
(maille rhomboédrique)

TABLEAU I

	S (mm^2)	l (mm)	L (mm)
$FeCl_2$ ($Q \perp c$)	4,5 x 5,1	30	15
$FeCl_2$ ($Q // c$)	8 x 10	4,4	3,1
$CdCl_2$ ($Q \perp c$)	4,7 x 3,2	35	15

S = section de l'échantillon

l = longueur totale (ou hauteur) de l'échantillon

L = distance entre thermomètres

- après un minimum à ~ 17,5 K, $K_{\perp}$ croît à nouveau jusqu'à environ 40 K, atteint un second maximum puis présente la décroissance habituelle comme dans le cas de $CdCl_2$.

La conductivité $K_{//}$ (figure 8) présente une anomalie moins prononcée avec un minimum à ~ 17,5 K. Aux basses températures ($T < 2$ K), $K_{//}$ décroît avec la température suivant une loi en $T^{2,7 \pm 0,1}$. Par ailleurs, les valeurs expérimentales de $K_{//}$ sont très inférieures à celles de $K_{\perp}$ dans tout l'intervalle de température 1,2 K - 70 K.

Nous avons précédemment indiqué que les cristaux de chlorure ferreux étaient relativement malléables et présentaient des plans de clivage très rapprochés (distants de quelques dixièmes de millimètre). Ces remarques soulèvent le problème de la reproductibilité des mesures de conductivité thermique, d'un cristal à un autre. Les mesures que nous avons effectuées permettent de souligner que seules les valeurs absolues de la conductivité thermique sont éventuellement modifiées d'un échantillon à un autre. La reproductibilité considérée ici est d'environ 10% pour $K_{\perp}$ et d'environ 30% pour $K_{//}$; les courbes K (T) obtenues se déduisant les unes des autres par simple translation suivant l'axe des conductivités thermiques.

III - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES DU CHLORURE FERREUX

Nous donnerons tout d'abord les caractères essentiels de la structure cristalline du chlorure ferreux. En l'absence de tout résultat expérimental ou théorique concernant les propriétés élastiques et le spectre de phonons dans $FeCl_2$ nous présenterons en vue de l'analyse ultérieure de la conductivité thermique, quelques propriétés du spectre de vibration de structures lamellaires. Enfin nous rappelerons quelques propriétés magnétiques du chlorure ferreux.

III.1 - STRUCTURE CRISTALLINE DU CHLORURE FERREUX ET REMARQUES CONCERNANT LE SPECTRE DE PHONONS

$FeCl_2$ à une structure cristalline du même type que celle de $CdCl_2$; celle-ci peut être décrite comme un empilement de feuillets de cations Fe^{2+}, séparés par des feuillets d'anions Cl^-. Les plans de ces feuillets sont perpendiculaires à l'axe c. Cette structure peut être déduite de la structure NaCl en ôtant une couche de cations sur deux suivant la direction $[11\bar{1}]$.

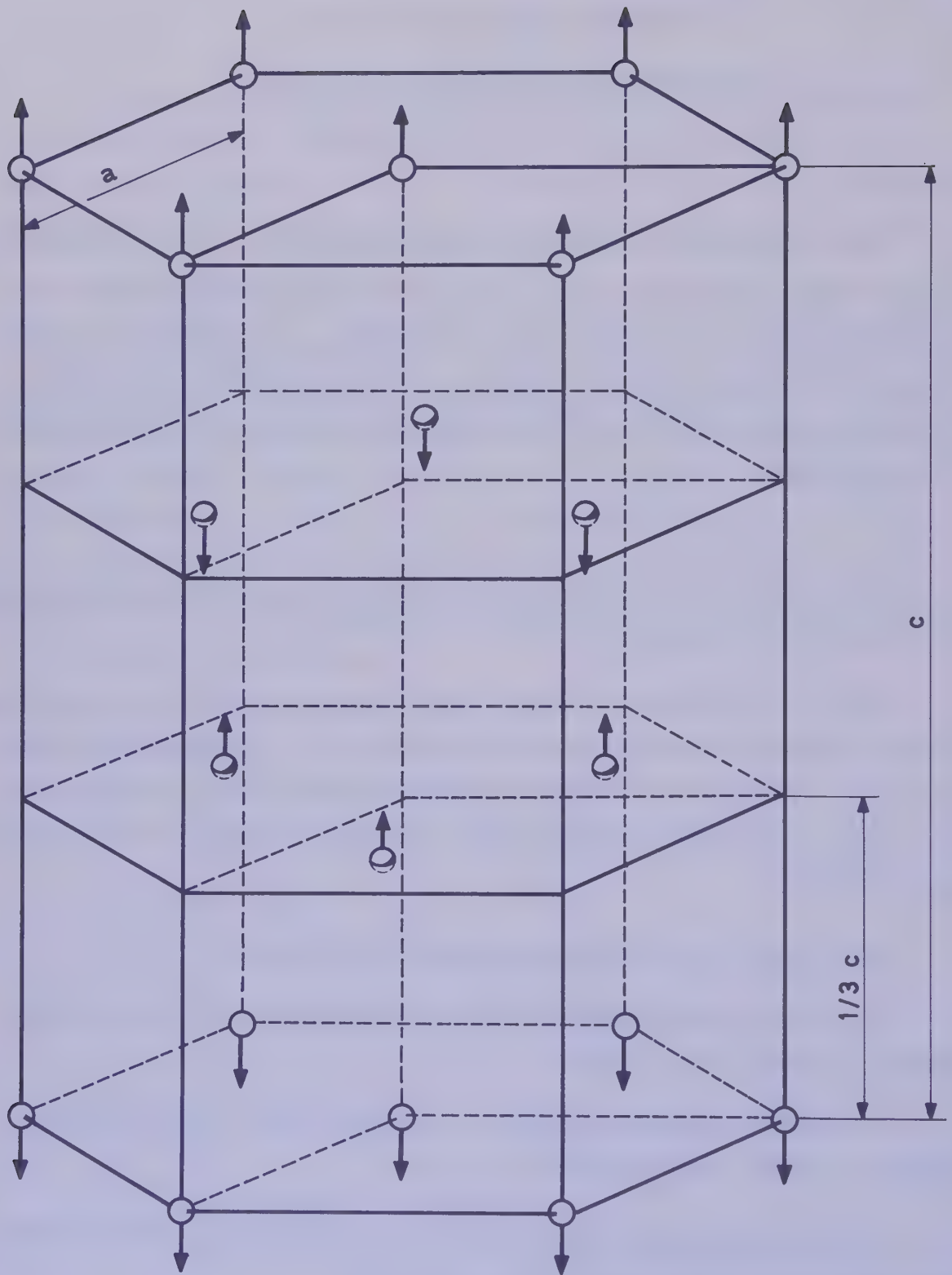
Deux types de mailles élémentaires peuvent être envisagés :

- une maille rhomboédrique contenant une molécule (figure 10) de paramètres cristallins $a_o = 6{,}20$ Å et $\alpha = 33°33'$,

- une maille hexagonale contenant trois molécules (figure 11) de paramètres cristallins $a = 3{,}579$ Å et $c_h = 17{,}536$ Å.

La maille magnétique hexagonale est une maille double de la maille cristalline, ses paramètres sont à 4 K : $a = 3{,}589$ Å et $c_{2h} = 34{,}89$ Å.

FIGURE 11



STRUCTURE EN FEUILLET DE $FeCl_2$ (maille hexagonale)

Un atome de fer est entouré par six atomes de chlore situés au sommet d'un octaèdre légèrement déformé. L'environnement d'un atome de fer est un environnement cubique avec une légère distorsion trigonale.

En l'absence du spectre de vibration de $FeCl_2$, et de mesures de vitesse du son dans ce matériau points de départ naturels d'une analyse de conductivité thermique, nous allons examiner quelques résultats du modèle de Komatsu pour les structures lamellaires[1]. Ce modèle interpète avec succès la variation thermique de la chaleur spécifique[1] et de la conductivité thermique[2] du graphite. Notant l la polarisation longitudinale et t_1 et t_2 les polarisations transverses des phonons acoutiques de vitesses du son respectives v_l, v_{t1} et v_{t2}, le modèle de Komatsu conclut que :

- pour des phonons de vecteur d'onde $\vec{q}_\perp$ perpendiculaire à l'axe c

$$v_l > v_{t_1} > v_{t_2} ,$$

- pour des phonons de vecteur d'onde $\vec{q}_{//}$ parallèle à l'axe c, la vitesse des phonons longitudinaux est supérieure à la vitesse v_μ des deux branches de phonons transverses qui ont alors dégénérées.

Dans le cas du graphite, Komatsu[1] a trouvé :

$$\frac{v_{t_1}}{v_{t_2}} \simeq 21 \quad , \quad \frac{v_l}{v_{t_2}} \simeq 36 \text{ et } v_\mu = v_{t_2}$$

Ce résultat a été associé au fait que les énergies de liaison entre atomes d'une même couche sont beaucoup plus grandes que celles entre de deux couches consécutives. Une telle situation, caractéristique d'une structure lamellaire, se retrouve dans $FeCl_2$[3]. Il est bien connu que, à basse température, la contribution au transport de la chaleur des branches de phonons de faible vitese est prépondérante : pour deux branches ayant un rapport des vitesses du son supérieur à 3, la contribution de la branche supérieure peut être négligée. Ainsi nous pouvons raisonnablement supposer que pour des vecteurs d'onde perpendiculaires à l'axe c la contribution des phonons (l) et (t_1) peut être négligée dans un matériau magnétique lamellaire.

Compte tenu de l'absence de résultats quantitatifs concernant le spectre de phonons de $FeCl_2$ (qui seraient nécessaires à une analyse approfondie de la conductivité thermique) et des remarques faites ci-desus, nous utiliserons par la suite l'approximation d'un spectre de phonons isotrope à une seule branche de phonons de vitesse du son notée v_s ; cette branche s'identifie à celle de polarisation t_2 pour $\vec{q} \perp \vec{c}$. Les phonons contribuant le plus à la conductivité thermique étant ceux dont la direction est proche de celle du gradient de température, l'approximation "isotrope" proposée ici ne sera donc satisfaisante que pour l'analyse des résultats de conductivité thermique obtenus pour $\nabla \vec{T} \perp \vec{c}$. C'est pourquoi nous développerons essentiellement l'analyse de $K_\perp$ (T), celle de $K_{//}$ (T) ayant un caractère plus qualitatif.

III.2 - PROPRIETES MAGNETIQUES DU CHLORURE FERREUX

Introduction

Le chlorure ferreux dont les propriétés magnétiques ont fait l'objet, depuis 1933, de nombreuses études expérimentales et théoriques[4], montre au-dessous d'une température d'ordre voisine de 23,5 K, une structure antiferromagnétique des ions Fe^{2+}. Les moments magnétiques des ions Fe^{2+} d'un même plan sont parallèles à l'axe c, et de meême sens, les moments des ions de deux plans successifs sont opposés. A basse température, on observe en présence d'un champ magnétique parallèle à l'axe c un comportement métamagnétique[5] (champ seuil $H_s \simeq 10$ kOe).

Les interactions antiferromagnétiques entre plans ($2 J_{ab} = -0,03$ meV ou -0,35 K) sont notablement inférieures aux interactions ferromagnétiques à l'intérieur d'un plan ($2 J_{aa} = +0,68$ meV ou ~ 8 K) et à l'énergie d'anisotropie cristalline ($g \mu_B H_A = 2$ meV ou ~ 23°K) ; en particulier on peut noter que $J_{aa} / J_{ab} \simeq 22$. Ainsi, le chlorure ferreux présente un comportement d'ensemble voisin de celui d'un ferromagnétique à deux dimensions, sauf en ce qui concerne les propriétés faisant apparaître le paramètre d'ordre. Signalons que parmi les groupes de valeurs avancées par différents auteurs, [4],[6]-[8] nous avons retenu ici pour des raisons de cohérence les données numériques de Birgeneau et col.[6] dont les mesures du spectre d'ondes de spin, par diffusion de neutrons, serviront de base à notre calcul des modes magnétoélastiques.

Structure de niveaux d'un ion Fe^{+2} et ondes de spin

La structure de niveaux d'un ion Fe^{2+} dans le champ cristallin[4],[7] est donnée figure 12, elle fait apparaître un triplet inférieur :

- caractérisé par un spin effectif $S = 1$,

- séparé par la distorsion trigonale et le couplage spin-orbite en un doublet fondamental et un singulet distants de 1,16 meV,

- distant des niveaux supérieurs les plus proches de plus de 12 meV.

Ces derniers niveaux n'interviennent donc pas pour l'étude de la transition magnétique et du spectre d'ondes de spin.

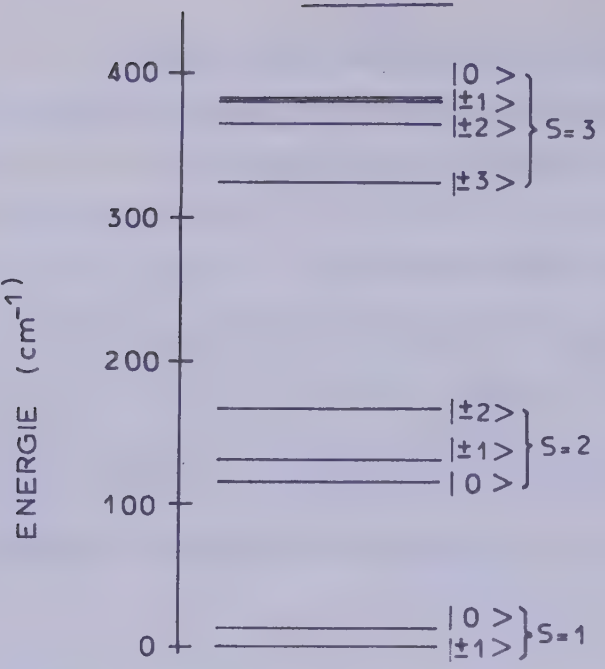
La structure du triplet inférieur dans l'approximation du champ moléculaire a été étudiée, en particulier, par Carrara[4] et Alben[8] ; leurs résultats sont en bon accord avec la détermination du seuil d'excitation d'ondes de spin ($\hbar \omega_o$) effectuée par différents auteurs. Jacobs et col.[9] (1965) ont mis en évidence dans le chlorure ferreux une raie de résonance antiferromagnétique de 16,5 cm^{-1} (ou 2 meV) à 4,2°K ; cette raie a été confirmée récemment par Johnson et Sievers[10] (1973) qui également étudié sa variation avec la pression hydrostatique. Par ailleurs, Schnatterly et Fontana[11] (1972) ont pu vérifier, par absorption optique dans le domaine d'énergie 0,6 - 3 eV, que $\hbar\omega_o = 16 \pm 2$ cm^{-1}. Enfin Birgeneau et col.[5] (1972) ont déterminé par diffusion de neutrons le spectre d'ondes de spin de $FeCl_2$; le seuil d'excitation ainsi observé corrobore les résultats précités.

Etude de la transition magnétique

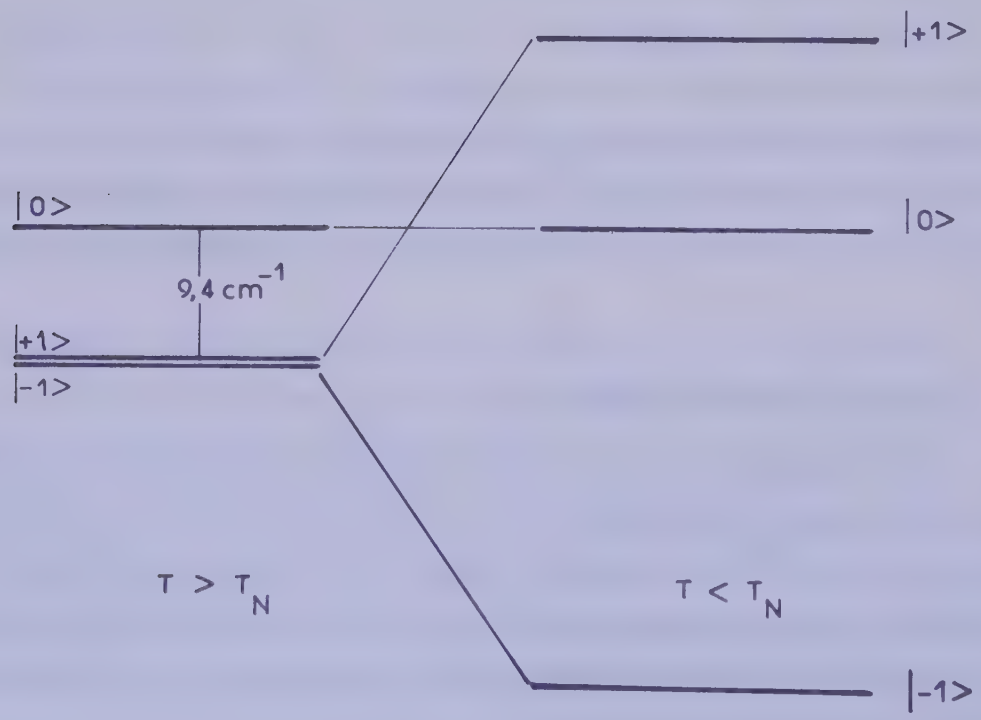
L'étude expérimentale de la transition magnétique est encore très incomplète ; en effet la qualité des cristaux obtenus jusqu'à présent n'a pas permis la détermination par étude aux neutrons[12] des exposants critiques ν et γ associés respectivement aux singularités de la longueur de corrélation ξ (T) et de la susceptibilité magnétique. Seuls les indices critiques de la chaleur spécifique et de l'aimantation (α et β respectivement) ont été déterminés expérimentalement :

- l'analyse de la singularité de la chaleur spécifique au voisinage de la transition, effectuée par Carrara[4] et Lanusse et col.[13], a permis d'obtenir $\alpha = 0,31$ pour

FIGURE 12



(a) Structure de niveaux d'un ion Fe^{2+} dans le champ cristallin



(b) Structure du triplet inférieur dans l'approximation du champ moléculaire.

$T > T_N$ tandis qu'une singularité logarithmique est observée pour $T < T_N$. Ces résultats montrent que le chlorure ferreux ne vérifie pas les relations d'homologie $\alpha = \alpha'$ prévues par les "lois d'échelles", et ont suggéré l'hypothèse d'un fort couplage magnétocristallin. Cette hypothèse a par ailleurs été récemment confirmée par la mesure des variations thermiques des paramètres cristallins[14].

- Yelon et Birgeneau[12] ont déduit de leurs mesures de l'aimantation M (T), l'indice critique $\beta = 0,29$; ils ont également montré que le comportement critique des fluctuations du paramètre d'ordre était à trois dimensions en dépit du caractère bidimensionnel des interactions magnétiques.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

(1) K. KOMATSU, J. Phys. Soc. Japan 10, 346 (1955).

(2) B. DREYFUS et R. MAYNARD, J. Phys. (France) 28, 955 (1967).

(3) J.A. NASSER, Thèse d'Etat, Paris (1973).

(4) P. CARRARA, Thèse d'Etat, Orsay (1967).

(5) I.S. JACOBS et P.E. LAWRENCE, Phys. Rev. 164, 866 (1967).

(6) R.J. BIRGENEAU, W.B. YELON, E. COHEN et J. MAKOVSKY, Phys. Rev. B5, 2607 (1972).

(7) K. ONO, A. ITO et FUJITA, J. Phys. Soc. Japan 19, 2119 (1964).

(8) R. ALBEN, J. Phys. Soc . Japan 26, 261 (1969).

(9) I.S. JACOBS, S. ROBERTS et P.E. LAWRENCE, J. Appl. Phys. 36, 1197 (1965).

(10) K.C. JONHSON et A.J. SIEVERS, Phys. Rev. B7, 1081 (1973).

(11) S.E. SCHNATTERLY et M. FONTANA, J. Phys. (France) 33, 691 (1972).

(12) W.B. YELON et R.J. BIRGENEAU, Phys. Rev. B5, 2615 (1972).

(13) M.C. LANUSSE, P. CARRARA, A.R. FERT, G. MISCHLER et J.P. REDOULES, J. Phys. (France) 33, 429 (1972).

(14) R. KLEINBERGER et J.A. NASSER, (à paraître) ; J.A. NASSER, Thèse, Paris (1973).

IV - INTERACTION SPIN-PHONON ET ONDES MAGNETOELASTIQUES DANS LE CHLORURE FERREUX

Ce chapitre débute par un bref rappel des divers mécanismes couplant un système de spins avec les déformations du réseau, et des principaux travaux relatifs à la contribution des interactions des phonons et des fluctuations critiques aux anomalies de conductivité thermique. Compte tenu de ces travaux, la discussion du cas $FeCl_2$ suggère qu'une interaction résonnante entre phonons et ondes de spin doit être envisagée pour rendre compte des caractéristiques essentielles des courbes de conductivité thermique précédemment obtenues. Il résulte de cette interaction des modes magnétoélastiques comportant, en proportions différentes, une part d'énergie élastique et une part d'énergie magnétique. Le calcul complet des lois de dispersion de ces nouveaux modes responsables du transport de la chaleur est effectué en vue de l'analyse de la conductivité thermique du chlorure ferreux.

IV.1 - GENERALITES SUR LES INTERACTIONS SPIN-PHONON

Deux types de mécanismes couplant le système de spins avec les déformations du réseau sont généralement pris en considération[1].

Les premiers correspondent à la modulation des interactions entre spins par variation de leur distance mutuelle[2] (magnétostriction en volume). Tous les mécanismes d'interaction entre spins et dépendant de leur distance mutuelle peuvent participer au couplage spin-réseau ; parmi ces mécanismes, citons l'échange direct et l'interaction dipolaire magnétique. D'une façon générale, l'interaction spin-réseau peut s'écrire à l'aide d'un développement au premier ordre par rapport aux déformations :

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{i \neq j} \vec{\nabla}_{r_{ij}} \left\{ C(r_{ij}) \right\} \vec{\delta r}_{ij} \; f(\vec{S_i}, \vec{S_j}) \qquad (4.1)$$

où r_{ij} est la distance entre les spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$, r_{ij} sa variation, C la constante d'interaction et f $(\vec{S}_i, \vec{S}_j)$ est une fonction dépendant de la forme d'interaction.

Le second type de couplage est indirect. Il provient de l'effet sur les spins, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite, de la modulation du champ cristallin dans lequel l'ion se trouve placé. Ce mécanisme, appelé mécanisme, de Van Vleck ou magnétostriction au niveau de chaque ion, mène à introduire au premier ordre par rapport aux déformations l'hamiltonien d'interaction[3]-[4] :

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{l} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta} \; S_\alpha^l \; S_\beta^l \; \varepsilon_{\gamma\delta}^l$$

où l'indice l repère le site de l'ion magnétique et $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$ est le tenseur des constantes de couplage. La symétrie du tenseur $G_{\alpha\beta\gamma\delta}$ est celle du site de l'ion magnétique (et non celle du cristal).

IV.2 - CONTRIBUTION DES INTERACTIONS DES PHONONS ET DES FLUCTUATIONS CRITIQUES AUX ANOMALIES DE CONDUCTIVITE THERMIQUE

Les premières tentatives d'interprétation d'anomalies de conductivité thermique au voisinage d'une transition magnétique ont été effectuées :

- par Stern[5] et Kawasaki[6] qui considèrent la diffusion des phonons par des fluctuations de densité d'énergie magnétique, et un couplage spin-phonon dû à la modulation de l'énergie d'échange. Ces auteurs calculent le temps de relaxation additionnel τ_q associé à ce mécanisme de diffusion puis l'introduisent dans le calcul de la conductivité thermique. Ils trouvent :

$$\tau_q^{-1} \propto C_S$$

où C_S est la composante magnétique de la chaleur spécifique. Ce résultat conduit au voisinage d'une transition magnétique à $K \propto C_S^{-1}$.

- par Rives et col.[7] qui, suivant le formalisme utilisé par Kawasaki[6], introduisent dans le calcul de la conductivité thermique un temps de relaxation additionnel

$\tau_q^{-1} \propto K_s$ où la contribution K_S du système magnétique à la conductivité thermique s'écrit :

$$K_S = C_1 \left| 1 - \frac{T_c}{T} \right|^y + C_2 \qquad (4.3)$$

y est un exposant critique dont les premières tentatives de détermination, à l'aide des lois d'échelle, sont dues à Huber[8] et à Kawasaki[9].

- Ces dernières années la dynamique des fluctuations a fait l'objet de nombreux travaux[10] présentant un caractère très général. En particulier la récente théorie des "modes couplés" permet d'exprimer simultanément le comportement critique de différents coefficients de transport quelles que soient les fluctuations qui y contribuent et quelles que soient leurs interactions. La théorie des modes couplés a été utilisée en particulier par Laramore et Kadanoff[11] et par Kawasaki[12]-[13] pour le calcul de l'atténuation ultrasonore au voisinage d'une transition magnétique (pour $T > T_c$). Peu de résultats relatifs à l'application de cette théorie à la conductivité thermique sont actuellement connus. Cependant Dixon et col.[14] ont utilisé les travaux des auteurs précédents pour calculer, dans la phase paramagnétique, le temps de relaxation magnétique et, par suite, la conductivité thermique de corps ferromagnétiques isotropes.

IV.3 - DISCUSSION DU CAS $FeCl_2$

L'analyse de nos résultats expérimentaux sur la base de l'interaction des phonons et des fluctuations critiques, que nous avons initialement tentée en utilisant les travaux de Stern[5] et Kawasaki[6], n'a pas permis de rendre compte des deux caractéristiques principales des courbes de conductivité thermique de $FeCl_2$:

1) Le comportement anormal de la conductivité thermique dans un très large intervalle de température (~ 4 K< T< ~50 K).

2) Un minimum de la courbe K(T) à une température ($T \simeq 17,5$ K) inférieure à la température critique ($T_N = 23,5$ K).

Un accord qualitatif n'a pu être obtenu que dans la région du second maximum, les seules interactions des phonons et des fluctuations critiques ne pouvant rendre compte que d'anomalies centrées en T_N.

Ainsi les fluctuations du système de spin, même si elles doivent être prises en considération au voisinage de la transition, ne peuvent être responsables du comportement de la conductivité thermique dans le domaine antiferromagnétique. Par contre, suggérée par l'existence d'un fort couplage magnétocristallin[15] dans le chlorure ferreux, une interaction résonnante entre phonons et ondes de spin peut être envisagée dans l'intervalle de température où ces ondes de spin sont bien définies (pour $T < 0,9\ T_N$ dans $FeCl_2$).

La modulation des interactions magnétiques et la magnétostriction au niveau d'un ion conduisent à un hamiltonien d'interaction contenant des termes respectivement linéaires et quadratiques en opérateurs de déviation de spin. Ces termes linéaires sont responsables dans le domaine d'ordre d'une interaction résonnante magnon-phonon.

Dans le domaine de température $T < 0,9\ T_N$ auquel nous nous intéresserons exclusivement, nous ne considérerons que le mécanisme de Van Vleck qui est généralement responsable de l'interaction résonnante entre phonons et ondes de spin dans les cristaux antiferromagnétiques[16]. Il résulte de cette interaction résonnante des ondes magnétoélastiques qui contribuent au transport de la chaleur et dont nous allons maintenant déterminer le spectre de dispersion.

IV.4 - ONDES MAGNETOELASTIQUES DANS LE CHLORURE FERREUX

L'hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_p + \mathcal{H}_m + \mathcal{H}_{int}$$

où $\mathcal{H}_p$ est l'hamiltonien des phonons sans interactions, $\mathcal{H}_m$ est l'hamiltonien des magnons sans interactions et $\mathcal{H}_{int}$ l'hamiltonien d'interaction magnon-phonon.

IV.4.1 - Hamiltonien des phonons

Pour des phonons de vecteur d'onde $\vec{q}$, $\mathcal{H}_p$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_p = \sum_q \hbar \Omega_q (c_q^+ c_q^- + \frac{1}{2}), \tag{4.4}$$

où Ω_q est la pulsation, c_q^+ et c_q^- sont les opérateurs de création et d'annihilation de phonons. Dans l'approximation d'un spectre de phonons isotrope faite dans ce travail :

$$\Omega_q = v_s q \tag{4.5}$$

IV.4.2 - Hamiltonien des magnons

L'hamiltonien du système de spins d'un antiferromagnétique à deux sous-réseaux a et b s'écrit[17] :

$$\mathcal{H}_m = -2 \sum_{(ll')}{}' J_{aa} S^l \vec{S^{l'}} - 2 \sum_{(mm')}{}' J_{aa} \vec{S^m} \vec{S^{m'}} \tag{4.6}$$

$$-2 \sum_{(lm)}{}' J_{ab} \vec{S^l} \vec{S^m} - g \mu_B H_A \sum_l S_Z^l - g \mu_B H_A \sum_m S_Z^m ,$$

où S^l et S^m sont les opérateurs de spin effectif ($S = 1$) des sous-réseaux a et b respectivement. Les sommations notées Σ' sont opérées sur les plus proches voisins exclusivement, hypothèse simplificatrice qui est justifiée parce que les interactions entre spins de sous-réseaux distincts sont faibles ($J_{ab} \ll J_{aa}$).

Introduisant les opérateurs usuels de création et d'annihilation $a_k^{\pm}$ et $b_k^{\pm}$ des excitations élémentaires de vecteur d'onde k, l'hamiltonien de spin s'écrit :

$$\mathcal{H}_m = \sum_k \left[A_k (a_k^+ a_k^- + b_k^+ b_k^-) + B_k (a_k^+ b_k^+ + a_k^- b_k^-) \right] \tag{4.7}$$

où

$$A_k = g \mu_B H_A - 2 z_{ab} J_{ab} + J_{aa} \left\{ - 2 z_{aa} \sum_{l'}{}' \exp \left[i k (R_l - R_{l'}) \right] \right\} \tag{4.8}$$

et

$$B_k = -2 z_{ab} J_{ab} \sum_m{}' \exp \left[i \vec{k} (\vec{R_l} - \vec{R_m}) \right]$$

$\vec{R}_l$ et $\vec{R}_m$ sont les vecteurs position du $l^{ième}$ et du $m^{ième}$ ion, et z_{aa} et z_{ab} sont les nombres de plus proches voisins relativement aux interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques respectivement.

$\mathcal{H}_m$ est diagonalisé en utilisant la transformation de Bogoliubov qui définit les nouveaux opérateurs $\alpha_k^{\pm}$ et $\beta_k^{\pm}$ par :

$$a_k^{\pm} = \alpha_k^{\pm} \operatorname{ch} \theta_k + \beta_k^{\pm} \operatorname{sh} \theta_k ,$$

$$b_k^{\pm} = \alpha_k^{\pm} \operatorname{ch} \theta_k + \beta_k^{\pm} \operatorname{ch} \theta_k , \qquad (4.9)$$

avec $$\operatorname{ch}^2 \theta_k = \frac{A_k + (A_k^2 - B_k^2)^{1/2}}{2 (A_k^2 - B_k^2)}$$

Pour $FeCl_2$

$$J_{ab} \ll J_{aa} \quad \text{et} \quad J_{ab} \ll g \mu_B H_A$$

il s'en suit que :

$$\operatorname{ch} \theta_k < 1 + \frac{x^2}{2} \quad \text{et} \quad \operatorname{sh} \theta_k < x ,$$

avec $$x = \frac{-6 J_{ab}}{g \mu_B H_A - 12 J_{ab}} \simeq 0,04$$

On peut donc écrire en première approximation :

$$\operatorname{ch} \theta_k = 1 \quad \text{et} \quad \operatorname{sh} \theta_k = 0 \qquad (4.10)$$

Cette approximation sera utilisée lors de la détermination de l'hamiltonien d'interaction et de l'étude de la diffusion magnon-magnon.

Pour des magnons de vecteur d'onde $\vec{k}$, l'hamiltonien de magnons de $FeCl_2$ s'écrit :

$$\mathcal{H}_m = \sum_k \hbar \omega_k \, (\alpha_k^+ \alpha_k^- + \beta_k^+ \beta_k^- + \frac{1}{2}) \qquad (4.11)$$

où l'énergie $\hbar \omega_k$ des ondes de spin est donnée par les relations[18] :

$$\hbar \omega_k = g \mu_B H_A - 12 J_{ab} + 8 J_{aa} \, (1 - \cos k \bar{a}) \text{ pour } \vec{k} \perp \vec{c}, \qquad (4.12)$$

$$\hbar \omega_k = g \mu_B H_A - 12 J_{ab} \text{ pour } -\frac{\pi}{\bar{c}} \leqslant k \leqslant \frac{\pi}{\bar{c}} \text{ et } \vec{k} // \vec{c}, \qquad (4.13)$$

avec $\bar{a} = a \frac{\sqrt{3}}{2}$ et $\bar{c} = 2 c_h$.

IV.4.3 - Hamiltonien d'interaction

Nous ne considèrerons ici, suivant l'approximation du spectre de phonons faite au paragraphe III.1, que le couplage d'une seule branche de phonons, la branche de phonons de plus faible vitesse du son (polarisation transversale t_2), avec la branche dégénérée de magnons.

Le couplage des phonons avec les spins d'un sous-réseau par la modulation du champ cristallin amène à introduire l'hamiltonien d'interaction (4.2) :

$$\mathcal{H}_{int}^{a} = \sum_l \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} G_{\alpha\beta\gamma\delta} \; S_\alpha^l \; S_\beta^l \; \varepsilon_{\gamma\delta}^l \, ,$$

qui peut s'écrire d'une manière plus explicite :

$$\mathcal{H}_{int}^{a} = \sum_l \sum_{\gamma,\delta} \Big\{ G_{yz,\gamma\delta} \left\{ S_y^l \, , \, S_y^l \right\} + G_{xy,\gamma\delta} \left\{ S_x^l \, , S_y^l \right\} \qquad (4.14)$$

$$+ G_{xx,\gamma\delta} \left\{ S_x^l \, , \, S_y^l \right\} + G_{xx\gamma\delta} \, S_x^{\,2} + G_{yy\gamma\delta} \, S_Y^{\,2} + G_{zz\gamma\delta} \, S_z^{\,2} \Big\} \varepsilon_{\gamma\delta}^l \, ,$$

avec $\left\{ S_\alpha \, , \, S_\beta \right\} = S_\alpha \, S_\beta + S_\beta \, S_\alpha \, .$

Pour un ion magnétique dans un site de symétrie cubique[19] :

$$\mathcal{H}^{a}_{int} = \sum_{l} \left\{ \frac{G_{11}}{2} \sum_{\alpha} \left[3 (S^{l}_{\alpha})^2 - S(S+1)\, \varepsilon^{l}_{\alpha\alpha} \right] + G_{44} \sum_{\alpha,\beta} S^{l}_{\alpha}\, S^{l}_{\beta}\, \varepsilon^{l}_{\alpha\beta} \right\} . \tag{4.15}$$

Dans le cas du chlorure ferreux, chaque ion Fe^{2+} forme avec les six ions Cl^{-} qui l'entourent un octaèdre légèrement déformé, de symétrie essentiellement cubique et dont l'axe ternaire est le même que celui du cristal. Nous faisons ici deux approximations en vue du calcul de l'hamiltonien d'interaction de $FeCl_2$: la première consiste à ne prendre en considération que la symétrie cubique du site cristallin dans lequel se trouve placé l'ion Fe^{2+}, la seconde à négliger l'anisotropie de l'hamitonien (4.15). Nous écrirons alors dans le système d'axes x, y, z associé à la maille hexagonale de $FeCl_2$, et pour les phonons transverses de la branche t_2 (cas $\vec{k} \perp \vec{c}$) :

$$\mathcal{H}^{a}_{int} = \sum_{l} G_{44}\, S^{l}_{z}\, S^{l}_{y}\, \varepsilon^{l}_{xz} \tag{4.16}$$

Pour pouvoir exploiter cette expression, il est nécessaire de l'exprimer en fonction des opérateurs de déviation $a_k^{\pm}$ et $b_k^{\pm}$. Les opérateurs de déviation de spin $a_l^{\pm}$ sont définis par :

$$S^{l}_{\pm} = (2S)^{1/2}\, a_l^{\mp} \quad \text{et} \quad S^{l}_{z} = S - a_l^{+}\, a_l^{-} \tag{4.17}$$

où $$S^{l}_{\pm} = S^{l}_{x} \pm i\, S^{l}_{y}$$

Les opérateurs $a_k^{\pm}$ sont définis par :

$$a_l^{\pm} = N^{-1/2} \sum_{k} a_k^{\pm} \exp\left(\mp i\, \vec{k}.\vec{R}_l\right) , \tag{4.18}$$

où N est le nombre de cellules élémentaires du cristal et R_l repère la position d'équilibre de l'ion au site l. De même ε^{l}_{xy} s'écrit en fonction des opérateurs de création et

d'annihilation de phonons $c_q^{\pm}$.

$$\varepsilon^{l}_{zy} = \frac{-i}{N^{1/2}} \sum_q \left(\frac{\hbar}{2M\,\Omega_q}\right)^{1/2} q_y \left(c_q^{-} e^{i\vec{q}.\vec{R}_l} - c_q^{+} e^{-i\vec{q}.\vec{R}_l}\right), \qquad (4.19)$$

où M est la masse d'une cellule élémentaire.

En ne conservant que les termes linéaires en opérateurs de magnons, $\mathcal{H}^{a}_{int}$ s'écrit :

$$\mathcal{H}^{a}_{int} = \sum_k D_k \left(c_k^{+} a_k^{-} + c_k^{-} a_k^{+}\right), \qquad (4.20)$$

où

$$D_k = G_{44}\, S\, (2S)^{1/2} \left(\frac{\hbar}{2 M v_S \bar{a}}\right)^{1/2} k\bar{a}. \qquad (4.21)$$

Les expressions (4.20) et (4.21) ont été déterminées dans le cas $\vec{k} \perp \vec{c}$; compte tenu de l'approximation d'isotropie du couplage magnon-phonon, ces expressions restent valables pour $\vec{k} // \vec{c}$, à condition de substituer $\bar{c}$ à $\bar{a}$.

L'hamiltonien d'interaction total de $FeCl_2$ dans la phase antiferromagnétique s'écrit :

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}^{a}_{int} + \mathcal{H}^{b}_{int},$$

où $\mathcal{H}^{b}_{int}$ est obtenu en substituant $b_k^{\pm}$ à $a_k^{\pm}$ dans (4.20). Utilisant (4.10) et (4.13), $\mathcal{H}_{int}$ peut s'exprimer en termes d'opérateurs magnons $\alpha_k^{\pm}$ et $\beta_k^{\pm}$:

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_k D_k \left[c_k^{+} (\alpha_k^{-} + \beta_k^{-}) + c_k^{-} (\alpha_k^{+} + \beta_k^{+})\right]. \qquad (4.23)$$

IV.4.4 - Hamiltonien total du système et détermination du spectre des ondes magnétéoélastiques

L'hamiltonien total du système peut alors s'écrire :

$$\mathcal{H} = \sum_k \left\{\hbar\,\Omega_k\, c_k^{+} c_k^{-} + \hbar\,\omega_k \left(\alpha_k^{+} \alpha_k^{-} + \beta_k^{+} \beta_k^{-}\right)\right.$$

$$+ D_k \left[c_k^+ (\alpha_k^- + \beta_k^-) + c_k^- (\alpha_k^+ + \beta_k^+) \right] \Big\} , \tag{4.24}$$

où ω_k est donné par les relations (3.1) et (3.2) et $\Omega_k = v_s k$. $\mathcal{H}$ peut alors se mettre sous la forme :

$$\mathcal{H} = (c^+ \alpha^+ \beta^+) \cdot (M) \cdot \begin{pmatrix} c^- \\ \alpha^- \\ \beta^- \end{pmatrix} , \tag{4.25}$$

où

$$(M) = \begin{pmatrix} \hbar\Omega_k & D_k & D_k \\ D_k & \hbar\omega_k & 0 \\ D_k & 0 & \hbar\omega_k \end{pmatrix} . \tag{4.26}$$

Les énergies des modes couplés sont données par les valeurs propres de (M) qui sont :

$$\varepsilon_{1,k} = \frac{\hbar}{2} (\Omega_k + \omega_k) - \frac{1}{2} \left[\hbar^2 (\Omega_k - \omega_k)^2 + 8 D_k^2 \right]^{1/2} ,$$

$$\varepsilon_{2,k} = \hbar\omega_k , \tag{4.27}$$

$$\varepsilon_{3,k} = \frac{\hbar}{2} (\Omega_k + \omega_k) + \frac{1}{2} \left[\hbar^2 (\Omega_k - \omega_k)^2 + 8 D_k^2 \right]^{1/2} .$$

Les spectres d'ondes de spin et de phonons sans interaction sont représentés figure 13 pour des vecteurs d'onde perpendiculaires à l'axe c et dans l'hypothèse d'un spectre de phonons linéaire. Le spectre des ondes magnétoélastiques qui s'en déduit en utilisant les relations (4.27), (4.5) et (4.12) est donné figure 14.

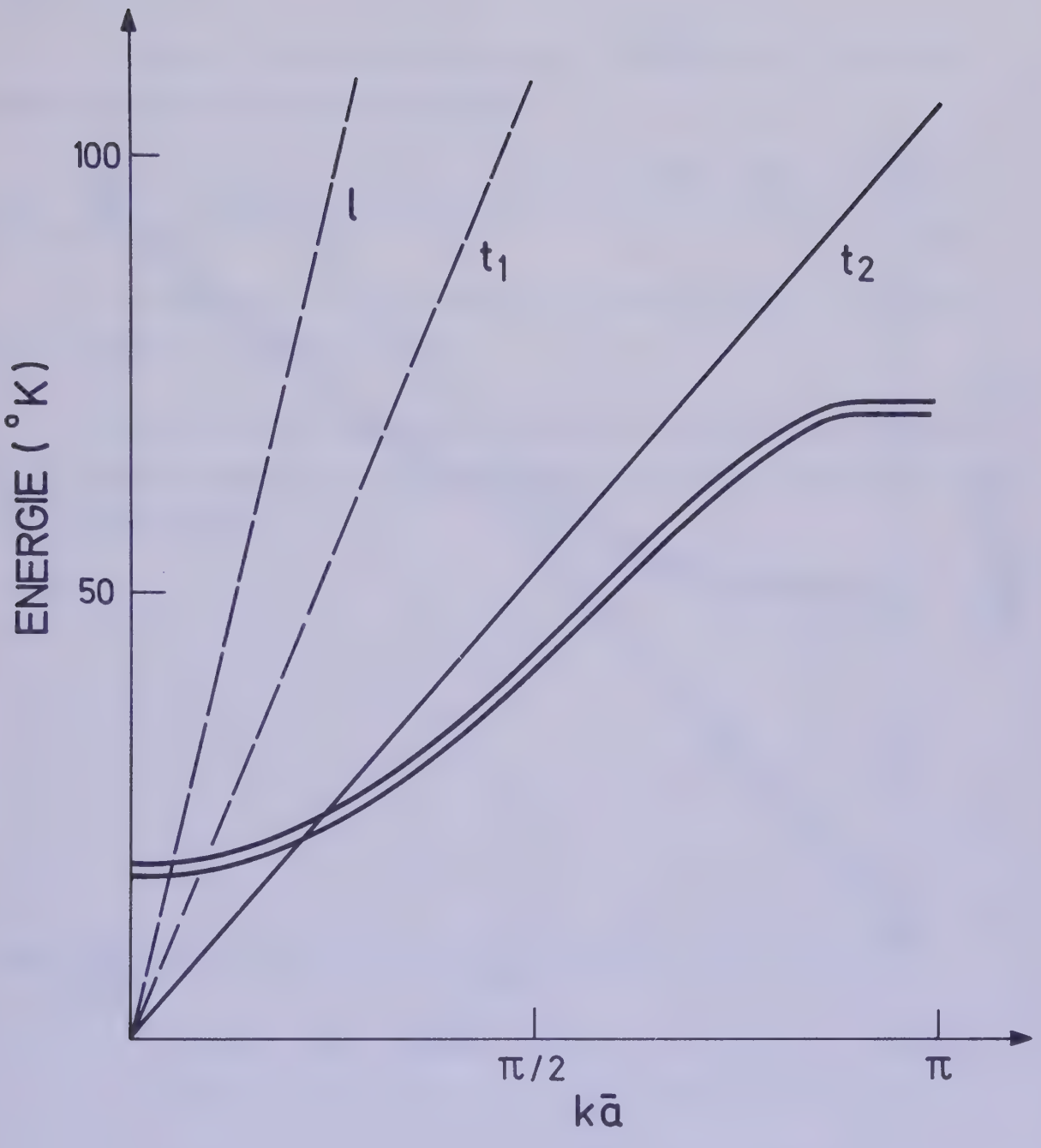
Les opérateurs $\eta_{i,k}$ qui diagonalisent $\mathcal{H}$ suivant :

$$\mathcal{H} = \sum_{i,k} \varepsilon_{i,k} \eta_{i,k}^+ \eta_{i,k}^- , \tag{4.28}$$

peuvent être déduits des vecteurs propres de (M). Nous remarquerons seulement que :

$$\eta_{2,k}^{\pm} = 2^{-1/2} (\alpha_k^{\pm} - \beta_k^{\pm}) . \tag{4.29}$$

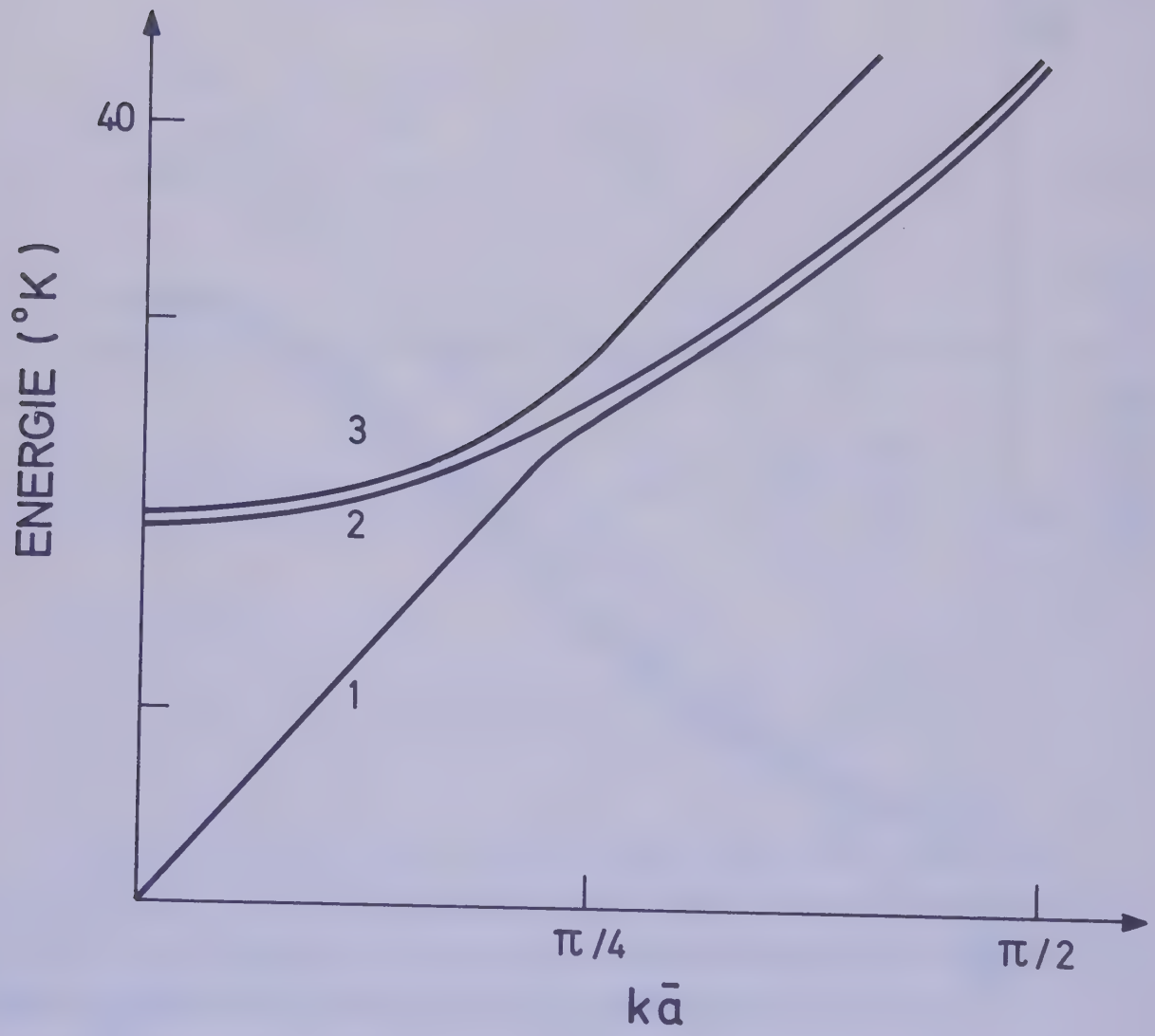
FIGURE 13



COURBES DE DISPERSION DES PHONONS ET DES MAGNONS

dans le plan c en l'absence de couplage

FIGURE 14



COURBES DE DISPERSION DES ONDES MAGNETOELASTIQUES

dans le plan c

Ainsi, les relations (4.27) et (4.29) nous déduisons que le $2^{ème}$ mode est totalement de type magnon alors que les deux autres modes sont de type mixte (modes magnétoélastiques) :

- le mode (1) est de caractère phonon pour les faibles vecteurs d'onde et de caractère magnon en bord de zone de Brillouin,

- le mode (3) est de caractère magnon pour les faibles vecteurs d'onde et de caractère phonon en bord de zone de Brillouin.

Le spectre des ondes magnétoélastiques de vecteur d'onde $\vec{k} // \vec{c}$ se déduit de même des relations (4.27), (4.5) et (4.13).

Les spectres des excitations magnétoélastiques, de vecteurs d'onde respectifs $\vec{k} \perp \vec{c}$ et $\vec{k} // \vec{c}$ seront utilisés ultérieurement pour le calcul de la conductivité thermique du chlorure ferreux.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

(1) Voir par exemple : S.K. GHATAK, Phys. Rev. B5, 3702 (1972).

(2) I. WALLER, Z. Physik 79, 370 (1932).

(3) J.H. VAN VLECK, Phys. Rev. 57, 426 (1940).

(4) R.D. MATTUCK et M.W.P. STRANDBERG, Phys. Rev. 119, 1204 (1960).

(5) H. STERN, J. Phys. Chem. Sol. 26, 153 (1965).

(6) K. KAWASAKI, Progr. Theor. Phys. (Japan) 29, 801 (1963).

(7) J.E. RIVES, D. WALTON et G.S. DIXON, J. Appl. Phys. 41, 1435 (1970).

(8) D.L. HUBER, Solid State Comm. 6, 685 (1968).

(9) K. KAWASAKI, Solid State Comm. 6, 57 (1968).

(10) Comme article de synthèse, voir par exemple : J. JOFFRIN, Intern. Conf. on Phonon Scattering in Solids, 1972, La Documentation Française (1972).

(11) G.E. LARAMORE et L.P. KADANOFF, Phys. Rev. 187, 619 (1969).

(12) K. KAWASAKI, J. Appl. Phys. 41, 1311 (1970).

(13) K. KAWASAKI, Phys. Rev. A3, 1097 (1971).

(14) G.S. DIXON, J.E. RIVES et D. WALTON, Dynamical Aspects of Critical Phenomena, Gordon and Breach, Science Publishers (1970).

(15) P. CARRARA, Thèse, Orsay, (1967) ; J.A. NASSER, Thèse, Paris (1973).

(16) A. BACHELLERIE, J. JOFFRIN et A. LEVELUT, J. Phys. (France) 32, 993 (1971).

(17) F. KEFFER, dans Handbuch der Physik, (Springer-Verlag, New-York, 1966), Vol. XVIII/2.

(18) R.J. BIRGENEAU, W.B. YELON, E. COHEN et J.MAKOVSKY, Phys. Rev. B5, 2607 (1972).

(19) Voir par exemple : M. BOITEUX, P. DOUSSINEAU, B. FERRY et U. T. HOCHLI, Phys. Rev. B6, 2752 (1972).

V - CONDUCTIVITE THERMIQUE DES ONDES MAGNETOELASTIQUES

Nous avons calculé dans le précédent chapitre le spectre des excitations magnétoélastiques qui contribuent au transport de la chaleur dans le chlorure ferreux. Dans ce chapitre, nous cherchons à obtenir, sur la base des théories connues de conductivité thermique de réseau et de magnons, une expression de la conductivité thermique de ces excitations.

Les mécanismes classiques de diffusion des phonons et des magnons sont rappelés. Nous proposons ensuite une adaptation du calcul du temps de relaxation associé aux interactions à 4 magnons, effectué par Dyson dans le cas d'un ferromagnétique à loi de dispersion parabolique, au cas $FeCl_2$. Nous déterminons ensuite le temps de relaxation des ondes magnétoélastiques et donnons enfin une expression de la conductivité thermique qui leur est associée.

V.1 - CONDUCTIVITE THERMIQUE DE RESEAU

Nous avons renoncé à présenter ici un rappel des bases théoriques de la conductivité thermique, qui sont maintenant bien établies[(1)-(3)]. Un tel rappel a été précédemment fait dans de nombreuses thèses[(4)-(6)]. Seule l'expression finale du modèle de Callaway[(7)], que nous avons utilisée pour dépouiller nos résultats expérimentaux, est présentée ; la conductivité thermique K (T) s'exprime alors, dans l'approximation d'un spectre de Debye, comme la somme de deux termes :

$$K = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s}\left[I_1 + \beta I_2\right] = K_1 + K_2 , \qquad (5.1)$$

où

$$I_1 = \int_o^{\theta/T} \tau_c \frac{x^4 e^x \, dx}{(e^x - 1)^2} ,$$

$$I_2 = \int_o^{\theta/T} \frac{\tau_C}{\tau_N} \frac{x^4 e^x \, dx}{(e^x - 1)^2} ,$$

$$\beta = \int_o^{\theta/T} \frac{\tau_C}{\tau_N} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \Big/ \int_o^{\theta/T} \frac{1}{\tau_N} \left(1 - \frac{\tau_C}{\tau_N}\right) \frac{x^4 e^x \, dx}{(e^x - 1)^2} ,$$

avec x : $\hbar\omega / k_B T$ et

k_B : constante de Boltzmann

$\hbar$: constante de Planck/2π

v_s : vitesse du son

θ : température de Debye

τ_N^{-1} : temps de relaxation pour les processus N

τ_R^{-1} : temps de relaxation pour les processus résistifs

Le terme K_1 est identique à l'expression classique de la conductivité thermique dans l'approximation d'un spectre de Debye (une branche acoustique moyenne) à l'exception du temps de relaxation total τ_C^{-1} qui inclue les processus normaux. Le second terme K_2 est une correction tenant compte du fait que les processus normaux ne sont pas réellement résistifs : ils assurent un équilibre statistique entre les phonons en redistribuant l'énergie entre les différents modes de phonons. La contribution du terme K_2 est généralement faible aux basses températures, sauf pour les monocristaux très purs.

V.2 - MECANISMES DE DIFFUSION DES PHONONS

Parmi les différents mécanismes de diffusion des phonons dans les isolants, les interactions phonon-phonon, l'effet de différence de masse et l'effet des parois doivent être généralement pris en considération.

V.2.1 - Interactions phonon-phonon

Les interactions phonon-phonon, correspondant aux termes d'ordre supérieur à deux (termes anharmoniques) de l'énergie potentielle du réseau, constituent un mécanisme intrinsèque de diffusion des phonons.

Les expressions des temps de relaxation relatifs aux interactions à 3 phonons varient[5],[7]-[9], suivant le domaine de température, le type de processus (U ou N) et la nature des modes diffusés (transverses ou longitudinaux). Parmi les expressions ainsi proposées, nous adopterons ici celles que Callaway[7] a retenues dans son modèle pour les processus N et U respectivement : $\tau_N^{-1} = B_1 \omega^2 T^3$ et $\tau_U^{-1} = B_2 \omega^2 T^3$.

V.2.2 - Effet de différence de masse

Klemens[10] a calculé le temps de relaxation correspondant à la diffusion des phonons par une répartition aléatoire d'atomes de masses différentes. Ce mode de diffusion est du type de Rayleigh.

$$\tau^{-1} = A_p \omega^4 . \qquad (5.2)$$

Dans le cas d'un composé[11] $A_x B_y C_z$

$$A_p = \frac{V_o}{4\pi v_s^3} \Gamma ,$$

où

$$\Gamma = \sum_{x,y,z} \frac{x}{(x+y+z)} \left(\frac{M_A}{\bar{M}}\right)^2 \Gamma_A ,$$

avec $$\Gamma_A = \sum_i f_i \left(\frac{\Delta M_i}{\bar{M}_A}\right)^2 , \quad \bar{M} = \frac{x M_A + y M_B + z M_C}{(x+y+z)} ,$$

et $\Delta M_i = M_A - M_A^i$, V_o étant le volume atomique, et f_i la fraction atomique des atomes de masse M_A^i . M_A^i est la masse du $i^{ème}$ isotope de l'atome A.

V.2.3 - Effet des parois

Dans un cristal parfait et aux très basses températures (quelques degrés Kelvin), les phonons sont diffusés par les parois de l'échantillon. Casimir[12] a supposé que tous les phonons incidents sur les parois sont absorbés puis réémis avec la distribution d'équilibre de l'énergie correspondant à la température locale. Il trouve alors un temps de relaxation indépendant de la pulsation.

Dans le cas usuel d'un monocristal de longueur L et de section s avec $L \gg s^{1/2}$, on obtient :

$$\tau^{-1} = \frac{v_s}{L_C F} ,$$

où $L_C = 2\pi^{-1/2} s^{1/2}$, F étant un terme correctif qui tient compte des réflexions spéculaires sur les parois (donc de l'état de surface de l'échantillon) et des dimensions finies de celui-ci.

V.3 - MECANISMES DE DIFFUSION DES MAGNONS

Parmi les différents mécanismes de diffusion des magnons[14]-[16], ce sont les interactions magnon-magnon, la diffusion des magnons par des défauts ponctuels et l'effet des parois qui ont été le plus généralement pris en considération dans l'analyse du transfert de chaleur par les magnons (en excluant les interactions magnon-phonon).

V.3.1 - Effet des parois et effet des défauts ponctuels

Le temps de relaxation relatif à l'effet des parois est, comme dans le cas des phonons de la forme :

$$\tau^{-1} = \frac{v_k^{mag}}{L_m} ,$$

où le libre parcours moyen des magnons L_m est constant, v_k^{mag} étant la vitesse de groupe des magnons de vecteur d'onde k.

La diffusion des magnons par des défauts magnétiques ponctuels a été étudiée par Callaway[15] qui propose, pour ce mécanisme, un temps de relaxation de la forme :

$$\tau^{-1} = N_D \, A^* \, k^4 = A_m \, (k \bar{a})^4 \, ,$$

où N_D est le nombre de défauts magnétiques par unité de volume, et A^* est une fonction des paramètres de la maille magnétique, des valeurs du spin des ions magnétiques impuretés et des différentes énergies d'échange entre ions magnétiques.

V.3.2 - Interactions à 4 magnons : calcul du temps de relaxation

Les interactions entre ondes de spin ont été étudiées par Dyson[17] dans le cas d'un ferromagnétique ayant une loi de dispersion parabolique : une expression du libre parcours moyen des magnons est donnée dans ce cas particulier.

Nous allons effectuer ici le calcul du temps de relaxation relatif aux processus N et U à 4 magnons dans le cas plus général d'une loi de dispersion présentant une énergie non nulle en $k = 0$ et une énergie finie en bord de zone de Brillouin (cas du chlorure ferreux en particulier). Nous avons été amenés à considérer ici les processus U à 4 magnons : en raison du caractère très "plat" du spectre de magnons de $FeCl_2$ on peut penser que ces processus jouent encore un rôle important à des températures aussi basses que celles comprises entre 10°K et 20°K. En effet, la réalisation d'un processus U implique que l'un au moins des deux magnons initiaux ait un vecteur d'onde de module $|k| > \frac{\pi}{4} \bar{a}$, donc une énergie supérieure à ~ 25°K. Les excitations contribuant le plus à la conductivité thermique ayant des énergies comprises entre $2 k_B T$ et $4 k_B T$, la condition d'existence des processus U peut être satisfaite dès T = 10°K.

Le terme à 4 magnons de l'hamiltonien de spin de $FeCl_2$ peut s'écrire dans l'approximation "ferromagnétique" (4.13) :

$$\mathcal{H}_m^{(4)} = \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \phi_{1,2,3,4} \left[\alpha^+_{k_1} \alpha^+_{k_2} \alpha^-_{k_3} \alpha^-_{k_4} + \beta^+_{k_1} \beta^+_{k_2} \beta^-_{k_3} \beta^-_{k_4} \right] \qquad (5.3)$$

Chaque terme de cet hamiltonien correspond à un processus de diffusion intramode dans lequel les deux magnons (1) et (2) disparaissent pour donner naissance à deux nouveaux

magnons (3) et (4). $\mathcal{O}_{1,2,3,4}$ est une fonction de $\vec{k}_1$, $\vec{k}_2$, $\vec{k}_3$ et $\vec{k}_4$.

Considérant ces interactions à 4 magnons, Dyson a montré que la section efficace de diffusion de deux ondes de spin de vecteurs d'ondes $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ s'écrit :

$$\sigma_{1,2} \propto \bar{a}^2 \, (\vec{k}_1 \cdot \vec{k}_2) \, .$$

Par sommation par rapport à $\vec{k}_2$, il obtient ensuite l'expression du libre parcours moyen Λ_N de l'onde de spin de vecteur $\vec{k}_1$:

$$\Lambda_N^{-1} \, (\vec{k}_1) \propto (k_1 \bar{a})^2 \sum_{k_2} (k_2 \bar{a})^2 \, , \tag{5.5}$$

où n_{k_2} est le nombre moyen de magnons de vecteur d'onde $\vec{k}_2$ donné par la distribution de Bose. Dans le cas d'une substance isotrope pour laquelle la loi de dispersion est de la forme $\varepsilon_{k_2} \propto k_2^2$ on obtient :

$$\Lambda_N^{-1} \, (\vec{k}_1) = l_o^{-1} \, (k_1 \bar{a})^2 \int_o^{\pi} \frac{(k_2 \bar{a})^4}{\exp \left(\frac{\varepsilon_{k_2}}{k_B T} \right) - 1} \, d \, (k_2 \bar{a}) \, , \tag{5.6}$$

où l_o est une longueur caractéristique associée aux interactions à 4 magnons.

Nous considérons alors une loi de dispersion plus générale, permettant de rendre compte du cas $FeCl_2$:

$$\varepsilon_{k_2} = \varepsilon_o + \frac{\varepsilon_1}{2} \left[1 - \cos (k_2 \bar{a}) \right] \, , \tag{5.7}$$

où ε_o est l'énergie en $k = 0$ et ε_1 l'étendue en énergie du spectre.

Nous obtenons alors la valeur de l_o par comparaison de l'expression finale de Λ_N^{-1} obtenue par Dyson pour une relation de dispersion parabolique et de l'expression finale de Λ_N^{-1} que nous obtenons à partir (5.6) dans le cas limite $\varepsilon_o = 0$ et $\varepsilon_1 \gg k_B T$ (correspondant à une loi de dispersion parabolique). Cette dernière expression de Λ_N^{-1} est :

$$\Lambda_N^{-1} \, (\vec{k}_1) = l_o^{-1} \, (k_1 \bar{a})^2 \, 2^4 \, \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_1} \right)^{5/2} \zeta \left(\frac{5}{2} \right) , \tag{5.8}$$

où ζ est la fonction Zéta de Rieman.

Par ailleurs, Dyson obtient pour une relation de dispersion $\varepsilon_{k_2} = \frac{1}{4}\,\varepsilon_1\,(k_2\,\bar{a})^2$ où J est lié au ε_1 que nous avons précédemment défini par la relation $\varepsilon_1 = 4\,JS$:

$$\Lambda_N^{-1}\,(\vec{k_1}) = \frac{\zeta\,(5/2)}{4\,\bar{a}\,S^2\,\pi^{5/2}}\;(k_1\,\bar{a})^2\;\left(\frac{k_B\,T}{\varepsilon_1}\right)^{5/2}. \qquad (5.9)$$

Par comparaison de (5.8) et (5.9), nous obtenons :

$$I_o = 64\;\pi^{5/2}\;\bar{a}\;S^2. \qquad (5.10)$$

Finalement, nous avons :

$$\Lambda_N^{-1}\,(\vec{k_1}) = I_o^{-1}\;(k_1\,\bar{a})^2\;T^{5/2}\;F_N\,(T), \qquad (5.11)$$

où $F_N\,(T)$ est le facteur qui représente l'écart à la formulation de Dyson, écart important dans notre cas où la courbe de dispersion des magnons est non-parabolique et présente un "gap" ε_o. $F_N\,(T)$ est alors donné par l'expression suivante :

$$F_N\,(T) = \int_o^{\pi} \frac{T^{-5/2}\,(k_2\,\bar{a})^4}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{k_2}}{k_B T}\right) - 1}\;d\,(k_2\,\bar{a}). \qquad (5.12)$$

Nous admettons également que le résultat de Dyson (5.6) reste valable dans le cas de processus Umklapp. Nous introduisons seulement la condition suivante d'existence des processus U :

$$\left|\vec{k_1} + \vec{k_2}\right| \cdot \bar{a} > \pi,$$

que nous remplacerons pour des raisons de simplicité de calculs par :

$$(k_1 + k_2) \cdot \bar{a} > \pi.$$

Le libre parcours moyen relatif aux processus U est donné alors par :

$$\Lambda_U^{-1}\,(\vec{k_1}) = I_o^{-1}\;(k_1\,\bar{a})^2 \int_{\pi - k_1\,\bar{a}}^{\pi} \frac{(k_2\,\bar{a})^4}{\exp\left(\frac{\varepsilon_{k_2}}{k_B T}\right) - 1}\;d\,(k_2\,\bar{a}), \qquad (5.13)$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\Lambda_U^{-1} (\vec{k_1}) = I_o (k_1 \bar{a})^2 T^{5/2} F_U (k_1, T), \qquad (5.14)$$

où

$$F_U (k_1, T) = \int_{\pi - k_1 \bar{a}}^{\pi} \frac{T^{-5/2} (k_2 \bar{a})^4}{\exp (\frac{k_2}{k_B T}) - 1} \, d (k_2 \bar{a}) . \qquad (5.15)$$

Les expressions (5.11) - (5.12) et (5.14)-(5.15), associées au spectre de magnons dans chacun des cas $\vec{k} \perp \vec{c}$ et $\vec{k} // \vec{c}$, permettent de calculer numériquement le temps de relaxation associé aux interactions à 4 magnons ; ce calcul sera effectué par ordinateur en vue de celui de la conductivité thermique.

V.4 - INTERACTIONS PHONON-MAGNON

Le processus 1 magnon-1 phonon est inclus dans le formalisme des ondes magnétoélastiques que nous avons développé précédemment. Il y a également lieu d'envisager les transitions à 2 magnon- 1 phonon :

- les processus à trois bosons avec destruction d'un magnon k_1 et création d'un magnon k_2 et d'un phonon q_3, et les transitions inverses. Ces processus sont représentés dans l'hamiltonien d'interaction par des termes de la forme $\alpha_k^{\pm} \alpha_{k-q}^{\pm} c_q^{\mp}$ ou $\alpha_k^{\pm} \beta_{k-q}^{\mp} c_q^{\mp}$ et sont analogues aux radiations Cerenkov, la particule incidente étant l'onde de spin, et le rayonnement émis le phonon. De tels processus ne sont donc possibles que si la vitesse de groupe v_k^{mag} des magnons incidents est supérieure à la vitesse v_s du son. Dans $FeCl_2$, la situation $v_k^{mag} < v_s$ implique donc l'absence de tels processus.

- la fusion de deux magnons avec création d'un phonon. De tels processus sont représentés dans l'hamiltonien d'interaction par des termes de la forme $\alpha_k^{\pm} \alpha_{q-k}^{\pm} c_q^{\mp}$. La probabilité de fusion de deux magnons suivie de la création d'un phonon étant en général très faible[18], et compte tenu du spectre de magnons de $FeCl_2$, nous avons négligé ces processus dans le présent travail.

V.5 - CALCUL DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DES MODES MAGNETO-ELASTIQUES

Le calcul de la conductivité thermique des modes magnéto-élastiques nécessite la connaissance de l'énergie de ces modes et du temps de relaxation associé aux excitations correspondantes. La détermination de ce temps de relaxation a été faite ici en attribuant une partie imaginaire à l'énergie des phonons et des magnons, suivant le formalisme utilisé par Kittel[19] :

$$\begin{aligned} \hbar\,\tilde{\Omega}_k &= \hbar\left[\Omega_k + i\,(\tau_k^{ph})^{-1}\right] \\ \hbar\,\tilde{\omega}_k &= \hbar\left[\omega_k + i\,(\tau_k^{mag})^{-1}\right], \end{aligned} \tag{5.16}$$

où τ_k^{ph} et τ_k^{mag} sont respectivement les temps de relaxation des phonons et des magnons. Remplaçant Ω_k par $\tilde{\Omega}_k$ et ω_k par ω_k par $\tilde{\omega}_k$ dans (4.27), nous obtenons l'expression de l'énergie complexe des modes magnétoélastiques :

$$\tilde{\varepsilon}_{i,k} = \varepsilon_{i,k} + i\,\pi_{i,k} \,. \tag{5.17}$$

Nous en déduisons alors les valeurs numériques du temps de relaxation du mode magnétoélastique (i) :

$$\tau_{i,k} = \hbar / \pi_{i,k} \tag{5.18}$$

La conductivité thermique des modes magnétoélastiques peut être exprimée à partir de l'expression simplifiée (premier terme) de Callaway :

$$K = \frac{1}{3}\,\frac{k_B}{2\pi^2}\sum_{i=1}^{3}\int_k v_{i,k}^2\,\tau_{i,k}\,x_{i,k}^2\,e^{x_{i,k}}\,(e^{x_{i,k}}-1)^2\,k^2\,dk \tag{5.19}$$

où $i = \{1, 2, 3\}$ est l'indice relatif à chaque mode mixte et $x_{i,k} = \varepsilon_{i,k}/k_B T$. Les énergies $\varepsilon_{i,k}$ et les temps de relaxation $\tau_{i,k}$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire

de l'énergie complexe définie par les relations (5.16) à (5.18) où :

$$(\tau_q^{ph})^{-1} = v_s/L^* + A_p \Omega_q^4 + B \Omega_q^2 T^3,$$

$$(\tau_k^{mag})^{-1} = v_k^{mag}/L^* + A_m (k\bar{a})^4 + v_k^{mag} l_o^{-1} (k\bar{a})^2 T^{5/2} \times \left[F_N(T) + F_U(T)\right]. \qquad (5.20)$$

L^* est le libre parcours associé à la diffusion de type par parois.

L'expression de la conductivité thermique donnée en (5.19), associée aux expressions (5.20), (5.13) et (5.15) et aux spectres des ondes magnétoélastiques déterminés précédemment, sera traitée par ordinateur en vue de l'analyse numérique de nos résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

(1) P. CARRUTHERS, Rev. Mod. Phys. 33, 92 (1961).

(2) P.G. KLEMENS, Solid State Physics, Vol. 7 (Acad. Press. Inc. N.Y., 1958).

(3) J. TAVERNIER, J. Phys. (France) 28, C1-40 (1967).

(4) A.M. CAZAL-POUJADE, Thèse, Montpellier (1970).

(5) G. LE GUILLOU, Thèse 3ème Cycle, Orsay (1971).

(6) G. LAURENCE, Thèse 3ème Cycle, Orsay (1969).

(7) J. CALLAWAY, Phys. Rev. 113, 1046 (1959).

(8) C. HERRING, Phys. Rev. 95, 954 (1954).

(9) P.G. KLEMENS, Proc. Roy. Soc. (London) A208, 108 (1951).

(10) P.G. KLEMENS, Proc. Phys. Soc. (London) A68, 1113 (1955).

(11) M.G. HOLLAND, Phys. Rev. 134, A471 (1964).

(12) H.B.G. CASIMIR, Physica 5, 495 (1938).

(13) R. BERMAN, F.E. SIMON et J.M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc. (London) A220, 171 (1953) ; R. BERMAN, E.L. FOSTER et J.M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc. (London) A231, 130 (1955).

(14) F. KEFFER, dans Handbuch der Physik, (Springer-Verlag, New-York, 1966), Vol. XVIII/2.

(15) J. CALLAWAY, Phys. Rev. 132, 2003 (1963) ; J. CALLAWAY et R. BOYD, Phys. Rev. 134, A1655 (1964).

(16) P. ERDOS, Phys. Rev. 139, A1249 (1965).

(17) F.J. DYSON, Phys. Rev. 102, 1217 (1956).

(18) H. LE GALL, J. Phys. (France) 28, C1-151 (1967).

(19) C. KITTEL, Phys. Rev. 110, 836 (1958).

VI - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX EN L'ABSENCE DE CHAMP MAGNETIQUE

Nous présentons tout d'abord, dans ce chapitre, l'analyse quantitative des résultats expérimentaux $K_\perp$ (T) sur la base du formalisme de la conductivité thermique des modes magnétoélastiques, développé dans les chapitres précédents. Un calcul "simplifié" de $K_\perp$ (T) met en évidence le rôle prépondérant du couplage magnon-phonon et des interactions magnon-magnon dans l'intervalle de température où se présente l'anomalie de conductivité thermique de $FeCl_2$. Un calcul plus complet permet ensuite d'obtenir un bon accord entre la courbe théorique et les points expérimentaux dans le domaine de température compris entre 2 K et 21 K.

Une discussion essentiellement qualitative des résultats expérimentaux $K_{//}$ (T) est ensuite effectuée.

Nous faisons enfin quelques remarques à propos des résultats de $K_\perp$ obtenus aux très basses températures ($T < 2$ K).

VI.1 - CONDUCTIVITE THERMIQUE EN PRESENCE D'ONDES DE SPIN

VI.1.1 - Flux de chaleur perpendiculaire à l'axe c : $K_\perp$ (T)

Afin de mettre en évidence l'importance relative des différents mécanismes de diffusion des phonons et des magnons et de préciser la détermination des différents paramètres inclus dans le calcul de $K_\perp$, nous avons effectué deux calculs différents de $K_\perp$:

- le premier ne fait intervenir que deux types différents de mécanismes de diffusion : la diffusion de type par "parois" et la diffusion magnon-magnon. Les temps de

relaxation alors considérés ont pour expression :

$$(\tau_q^{ph})^{-1} = v_s/L^*$$

$$(\tau_k^{mag})^{-1} = v_k^{mag}/L^* + v_k^{mag}\, l_o^{-1}\, (k\bar{a})^2\, T^{5/2}\left[F_N(T) + F_U(T)\right] .$$

- le second implique en outre l'effet des défauts ponctuels (effet de différence de masse, effet des impuretés magnétiques) et les interactions phonon-phonon. L'expression des temps de relaxation correspondant est donnée en (5.20).

Dans les deux cas, les seules interactions magnon-phonon considérées (paragraphe V.4) sont celles inclues dans le formalisme des ondes magnétoélastiques et la conductivité thermique est calculée numériquement en utilisant l'expression (5.19).

Calcul simplifié de la conductivité thermique

Outre les interactions magnon-phonon inclues dans le formalisme des ondes magnétoélastiques, deux types de mécanismes de diffusion sont considérés : la diffusion des phonons et des magnons par des "parois" et la diffusion magnon-magnon.

Le calcul de la conductivité thermique fait alors intervenir :

- le spectre d'excitations magnétoélastiques calculé à partir des courbes de dispersion des magnons qui ont été obtenues par Birgeneau, de la donnée de la vitesse de groupe v_s de phonons et de la constante de couplage magnon-phonon G_{44},

- les paramètres L^* et l_o associés respectivement à la diffusion par "parois" et à la diffusion magnon-magnon.

La vitesse du son v_s a été estimée à partir des résultats de chaleur spécifique obtenus par Kostryuhova[1] pour $FeCl_2$ et $CdCl_2$. Admettant l'identité des constantes élastiques des deux corps, hypothèse de travail retenue par Carrara[2] pour obtenir une évaluation de la chaleur spécifique de réseau du chlorure ferreux, nous obtenons :

$$C_{réseau}\,(FeCl_2) = \frac{M_{CdCl_2}}{M_{FeCl_2}} \times C\,(CdCl_2) = 1{,}4 \times 10^{-3}\, T^3 \text{ J/mole.°K}$$

Dans l'approximation d'un spectre linéaire pour les phonons, et compte tenu de l'hypothèse $v_l > v_{t_1} > v_{t_2}$ (chapitre II), on obtient alors :

$$v_s \simeq 1,5 \times 10^5 \text{ cm.sec}^{-1}$$

Signalons que de récentes mesures de chaleur spécifiques du chlorure ferreux à très basses températures, effectuées par Mischler[3], ont montré que :

$$C_{\text{Réseau}} (Fe\ Cl_2) = 1,55 \times 10^3\ T^3 \quad \text{J/mole.°K},$$

ce résultat justifie ainsi l'évaluation de v_s déduite des résultats de chaleur spécifique de $CdCl_2$.

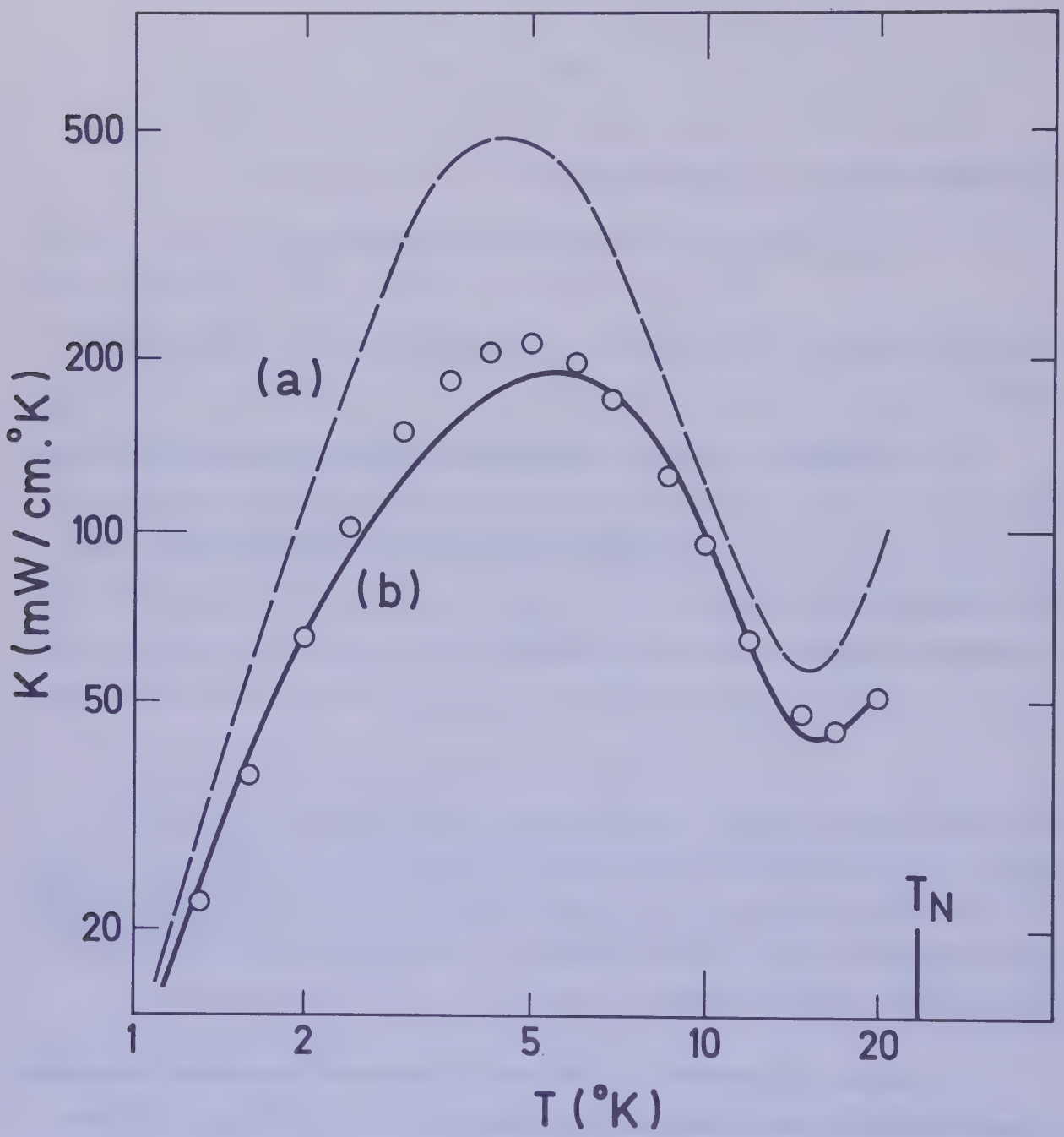
Le libre parcours L^* associé à la diffusion de type par parois est déterminé aux très basses températures, $T < 2$ K, où les modes excités sont de caractères purement phonon. En effet, le terme K_1 de l'expression (6.1) de la conductivité thermique associée à un temps de relaxation constant $\tau^{-1} = v_s/L^*$, conduit, dans le cas où un seul mode de phonons contribue au transport de la chaleur à :

$$K = 1,4 \times 10^{10} \frac{L^*}{v_s^2}\ T^3 \quad \text{(en W/cm.°K)}.$$

On en déduit alors la valeur $L^* = 0,02$ cm qui est très différente de la longueur de Casimir $L_C = 0,54$ cm déduite de la section de l'échantillon par la relation $L_C = 2\pi^{-1/2} s^{1/2}$; un tel désaccord entre L^* et L_C pourrait être relié à l'existence de plans de clivage perpendiculaires à l'axe c. Dans cette hypothèse, la distance moyenne entre plans de clivage serait estimée à ~ 0,003 cm.

La longueur caractéristique de diffusion à 4 magnons et la constante de couplage G_{44} sont déterminées dans l'intervalle de température $9\ K < T < 20\ K$ où la diffusion magnon-magnon et le couplage magnétoélastique sont prédominants. Nous présentons figure 15, courbe (a), le résultat du calcul de $K_\perp(T)$ que nous avons obtenu avec $G_{44} = 3,5$ meV et $l_o = 6 \times 10^{-8}$ cm ; couple de paramètres donnant le meilleur accord entre les courbes expérimentales et théoriques pour $9\ K < T < 20\ K$. Par contre, il n'a pas été possible d'obtenir un accord satisfaisant entre 2 et 5 K où les valeurs obtenues sont singulièrement plus grandes que les valeurs expérimentales. Ce dernier point souligne donc la

FIGURE 15



COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS POUR Q I c, ET DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE CALCULEE : la courbe (a) est relative au calcul simplifié et la courbe (b) au calcul complet de la conductivité thermique. Les résultats expérimentaux sont représentés par des cercles.

la nécessité d'un calcul faisant intervenir des mécanismes de diffusion complémentaires.

Le calcul simplifié que nous venons de présenter permet cependant de rendre compte de l'allure générale de l'anomalie de conductivité thermique dans le plan c, du chlorure ferreux. Il permet en outre de déterminer, par comparaison des résultats expérimentaux et des courbes $K_\perp$ (T) calculées, les ordres de grandeur des paramètres G_{44} et l_o, qui seront discutés ci-dessous :

Calcul complet de la conductivité thermique

Parmi les mécanismes de diffusion des magnons et des phonons considérés au chapitre V, ce calcul fait intervenir :

- pour les phonons, la diffusion de type par parois, l'effet de différence de masse et les interactions phonon-phonon.

- pour les magnons, la diffusion de type par parois, l'effet des défauts ponctuels et les interactions à 4 magnons.

Rappelons que parmi les interactions magnon-phonon, seuls les processus à 1 magnon-1 phonon sont pris en considération : ils sont inclus dans le formalisme des ondes magnétoélastiques que nous avons développé au chapitre IV.

La forme très aigüe du maximum de $K_\perp$ (T) obtenue lors de notre premier calcul est la conséquence de la forte dépendance en température des temps de relaxation associés à la diffusion magnon-magnon. Cependant, nous n'avons pas tenu compte de la diffusion des ondes de spins par les défauts magnétiques dont l'effet peut être important même à basse température. De récentes analyses[3] effectuées par colorimétrie dans le cas des ions Fe^{3+} et par activation nucléaire dans le cas des ions Mn^{2+} ont montré que les cristaux de $FeCl_2$ étudiés contiennent une concentration d'impuretés résiduelles Fe^{3+} comprise entre 2 et 3‰, celle des impuretés Mn^{2+} étant d'environ 10^{-4}. Il est donc justifié d'introduire dans notre calcul le temps de relaxation proposé par Callaway et Boyd[4] pour tenir compte de la diffusion par les défauts magnétiques $\left[\tau^{-1} = A_m (k\bar{a})^4\right]$. La valeur $A_m = 5 \times 10^{10}$ sec^{-1} a été déduite par lissage de $K_\perp$ dans l'intervalle de température 2 - 5 K.

Nous avons également introduit dans ce second calcul la diffusion par différence de masse $\left[(\tau_p^{ph})^{-1} = A_p\ \Omega_q^4\right]$ et la diffusion phonon-phonon $\left[(\tau_q^{ph})^{-1} = B\Omega_q^2 T^3\right]^p$. La valeur $A_p = 5 \times 10^{-43}$ sec^3 a été obtenue à partir de l'expression (5.2) et la valeur $B = 3 \times 10^{-21}$ sec.deg^{-3} a été déduite des résultats de conductivité thermique de $CdCl_2$ à 80 K, supposant qu'au voisinage de cette température les interactions phonon-phonon sont prédominantes.

Le lissage de nos résultats expérimentaux, effectué avec G_{44} et l_o pour seuls paramètres ajustables, permet de déterminer ces paramètres. On obtient alors $G_{44} = 3,5$ meV $\pm 0,3$ meV et $l_o = (6 \pm 2) \times 10^{-8}$ cm.

La courbe (b) de la figure 15 présente les résultats des calculs effectués avec les paramètres que nous avons précisé ci-dessus, et les valeurs $G_{44} = 3,5$ meV et $l_o = 6 \times 10^{-8}$ cm utilisées lors du premier calcul. Un bon accord est obtenu dans tout l'intervalle de température considéré entre la courbe calculée (b) et les points expérimentaux.

La valeur $l_o = 6 \times 10^{-8}$ cm que nous avons retenue donne un temps de relaxation τ_k^{mag} ($k\bar{a} = \pi$, $T = 5$ K) $= 3 \times 10^{-12}$ sec qui est en bon accord avec la largeur $\Delta\varepsilon$ ($k\bar{a} = \pi$, $T = 5$ K) $= 0,2$ meV obtenue par diffusion de neutron. Cependant cette valeur est beaucoup plus petite que la valeur théorique déduite de la relation (5.10) ; cette diminution de l_o pourrait être reliée soit à la difficulté d'adaptation de la théorie de Dyson au cas $FeCl_2$ ou à l'existence de mécanismes de diffusion supplémentaires dont il faudrait tenir compte.

La valeur $G_{44} = 3,5$ meV de la constante de couplage magnon-phonon est en accord avec les valeurs qui peuvent être déduites de considérations générales, liées à la symétrie du site, sur l'ion Fe^{2+}. On sait que l'ion $3d^6$, Fe^{2+} dans un site cubique est un des ions les plus couplés au réseau cristallin[6] : les constantes G valent de l'ordre de quelques dizaines de meV. Par contre, le même ion introduit dans un site de symétrie quadratique, comme dans ZnF_2 (cas où la partie non cubique du champ est relativement forte), voit sa constante de couplage spin-phonon diminuer d'un facteur voisin de 10. La valeur que nous donnons ici pour $FeCl_2$ est en accord avec le fait que dans ce cristal le potentiel cristallin s'écrit $V_c = K + T$ ou K est le potentiel cubique, T le potentiel trigonal et $K \gg T$.

VI.1.2 - Flux de chaleur parallèle à l'axe c : $K_{//}(T)$

La figure 8 montre que le rapport $K_{\perp}/K_{//}$ atteint la valeur 25 à 1,3 K. Ceci peut être relié à un changement de la vitesse de groupe des phonons transverses ou du libre parcours moyen des phonons. Dans le modèle de Komatsu appliqué à la structure lamellaire du graphite, les vitesses de groupe des phonons transverses de plus basse fréquence sont considérées comme égales. Nous garderons donc ici la valeur $v_s = 1,5 \times 10^5$ cm/sec pour la vitesse du son.

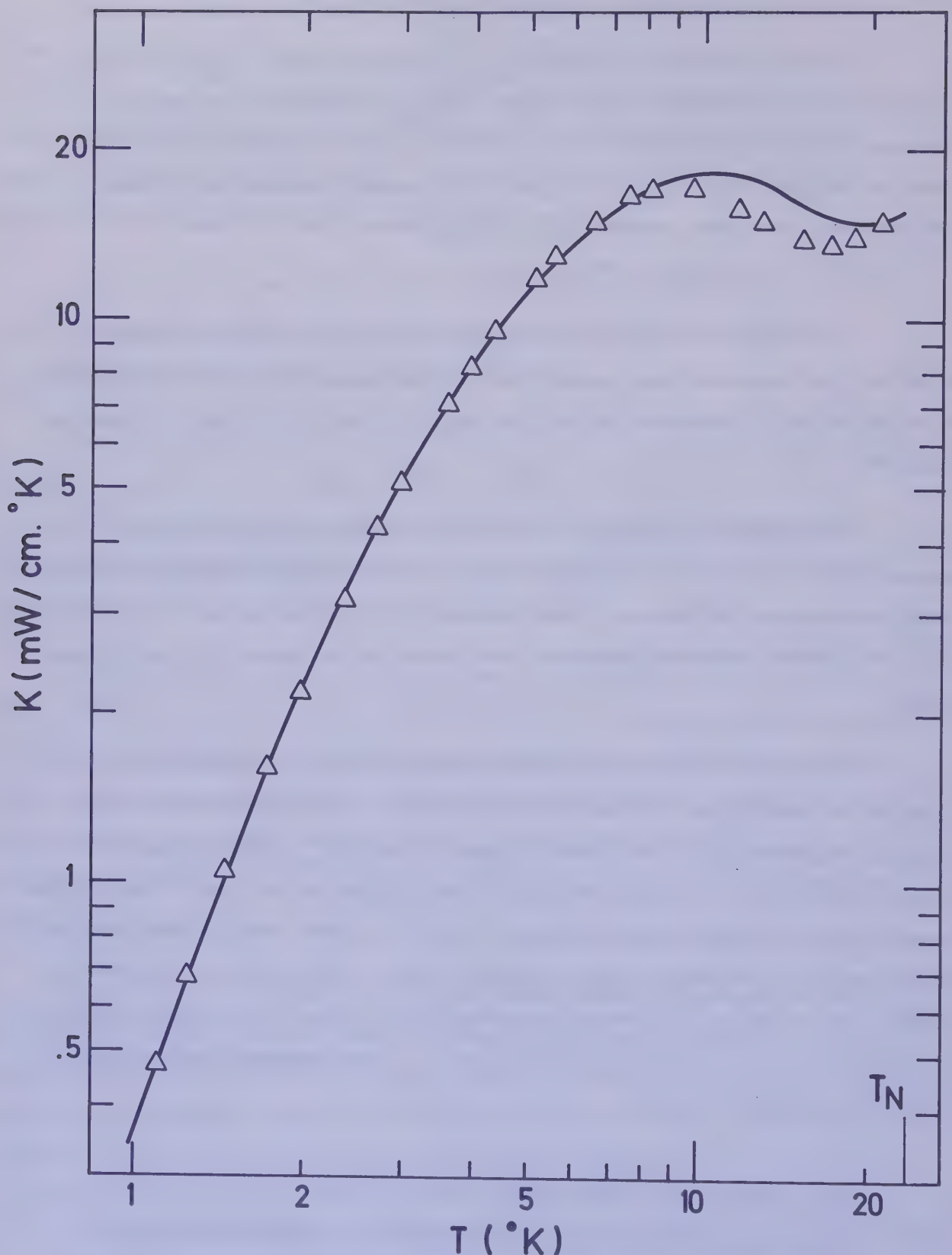
Il semble que la diminution très importante des valeurs de $K_{//}$ par rapport à celles de $K_{\perp}$ soit essentiellement due au caractère non monocristallin de nos échantillons, et en particulier à la présence, perpendiculairement à l'axe c, de plans de clivage très rapprochés.

Par comparaison des conductivités thermiques expérimentale et théorique à 1°K nous obtenons $L^* = 6 \times 10^{-4}$ cm. Quoique cette même valeur particulièrement faible du libre parcours moyen des phonons à basse température ait été obtenue pour des échantillons de diverses vections et épaisseurs, elle semble particulièrement délicate à interpréter.

Le résultat du calcul de la conductivité thermique $K_{//}$ est donné figure 16. En raison de la symétrie quasi cubique du champ cristallin, nous pouvons admettre que le couplage magnétoélastique est isotrope et garder la valeur $G_{44} = 3,5$ meV dans notre calcul. D'autre part, les courbes de dispersion des magnons suivant l'axe c sont incluses dans le calcul des modes magnétoélastiques. Gardant les mêmes temps de relaxation que dans le cas du flux de chaleur perpendiculaire à l'axe c, nous obtenons un accord qualitatif entre les valeurs calculées de la conductivité thermique et les résultats expérimentaux pour $L^* = 6 \times 10^{-4}$ cm et $A_m = 2 \times 10^{10}$ sec^{-1}, les autres paramètres inclus dans le calcul de $K_{\perp}$ restant inchangés.

Ainsi, quoique les hypothèses simplificatrices concernant le spectre des phonons, soient mal justifiées ce dernier calcul montre que, comme précédemment, l'interaction résonnante magnon-phonon et la diffusion magnon-magnon sont essentiellement responsables de l'anomalie de conductivité thermique observée pour Q //c.

FIGURE 16



COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS POUR Q // c ET DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE CALCULEE. Les résultats expérimentaux sont représentés par des triangles.

VI.2 - REMARQUES CONCERNANT LA CONDUCTIVITE THERMIQUE A TRES BASSES TEMPERATURES ($T < 2$ K)

La conductivité thermique $K_\perp$ (T) mesurée aux températures inférieures à 2 K (figure 9) suit une loi en T^3 , en accord avec l'hypothèse d'une diffusion des phonons de type par parois pour $T < 0,4$ K et $T > 1$ K.

Cependant une diminution de $K_\perp$ (T) par rapport à cette loi en T^3 est observée dans l'intervalle de température 0,4 K - 1 K. Pour mieux mettre en évidence cette anomalie, nous avons tracé sur la figure 17 les variations de la fonction K/T^3 en fonction de la température pour $0,3 \text{ K} < T < 2$ K.

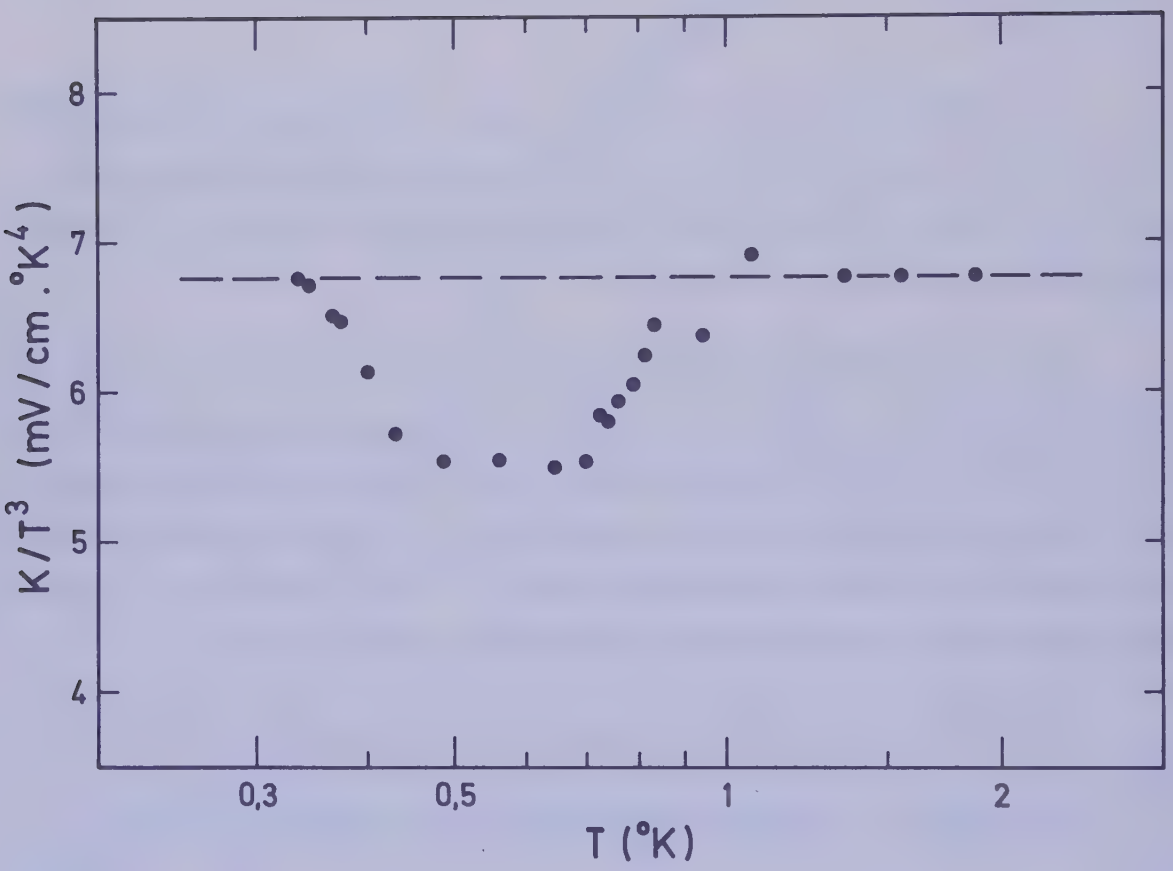
Des analyses spectrographique et chmique effectuées sur un échantillon de même provenance que celui que nous avons mesuré a montré en particulier la présence d'impuretés Mn^{2+} et Fe^{3+}. Mischler[3] a mis en évidence le rôle des impuretés dans le comportement à très basse température de la chaleur spécifique. Par ailleurs Motokawa et Date[3] ont étudié par R.P.E. à basse température les ions Fe^{3+} et Mn^{2+} dans $FeCl_2$; il en déduisent en particulier que les fréquences de résonance à champ nul sont :

- pour Fe^{3+} , $\nu \simeq 42$ GHz (correspondant à une énergie de ~ 2 K),
- pour Mn^{2+}, $\nu \simeq 70$ GHz (correspondant à une énergie de $\sim 3,3$ K).

Compte tenu du fait que dans le domaine de température où le libre parcours moyen des phonons est constant, les phonons qui contribuent essentiellement au transport de la chaleur sont d'énergie $\sim 4kT$, la diffusion résonnante associée à chacune des impuretés Fe^{3+} et Mn^{2+} est prépondérante aux températures $\sim 0,5$ K et $\sim 0,84$ K respectivement. Ceci est en bon accord avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

De nombreuses études théoriques et expérimentales concernant l'effet des interactions spin-phonon sur la conductivité thermique des cristaux isolants non magnétiques ou paramagnétiques, ont été effectuées ces dernières années[7]. Cependant l'effet des impuretés paramagnétiques sur la conductivité thermique d'un matériau magnétique ordonné semble ne pas avoir encore fait l'objet d'études particulières qu'il serait nécessaire d'aborder en vue de l'analyse quantitative de nos résultats obtenus aux très basses températures.

FIGURE 17



VARIATION DE K/T^3 POUR $Q \perp c$ et $T \lesssim 2°K$

VI.3 - CONCLUSION

L'existence d'une interaction résonnante magnon-phonon, associée aux caractéristiques singulières du spectre de magnons du chlorure ferreux, permet de rendre compte du comportement anormal de la conductivité thermique de ce matériau[8]. A l'aide de la théorie de la conductivité thermique des modes magnétoélastiques, que nous avons développée précédemment, nous déduisons de nos résultats expérimentaux la constante de couplage magnon-phonon G_{44}.

Les températures du maximum (4,5 K) et du minimum (17 K) de la courbe $K_\perp(T)$ dans le domaine antiferromagnétique peuvent être respectivement associées, conformément à notre analyse, aux énergies d'ondes de spin au centre de zone (2,1 meV ou ~ 24 K) et au bord de zone (7 meV ou ~ 80 K). Pour $T < 4,5$ K, seuls des excitations de caractère phonon contribuent à la conductivité thermique qui croit alors, avec la température, proportionnellement à T^3. Des excitations d'énergie supérieure à 2,1 meV, ayant une composante magnon, apparaissent au-dessus de 4,5 K. Quand la température croît, la diffusion magnon-magnon devient de plus en plus importante, donnant lieu ainsi à une diminution de la conductivité thermique des modes mixtes. La contribution du mode purement magnon est inférieure à 2×10^{-3} de la conductivité thermique totale dans tout le domaine de température considéré ($T < 21$ K). Pour des températures supérieures à 17 K, la contribution du mode mixte supérieur, essentiellement de caractère phonon, est prépondérante et est associée à une diffusion plus faible que celle du mode mixte inférieur, essentiellement de caractère magnon. Ainsi, dans l'intervalle de température 17 K, $K_\perp(T)$ croît à nouveau avec la température. La même analyse, associée à des valeurs plus faibles des paramètres de diffusion de type par parois et de diffusion magnon-magnon, peut également rendre compte des résultats de conductivité thermique obtenus parallèlement à l'axe c.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

(1) M.O. KOSTRYUHOVA, Soviet Physics JETP 19, 1084 (1964).

(2) P. CARRARA, Thèse, Orsay (1967).

(3) G. MISCHLER, à paraître.

(4) M. MOTOKAWA et M. DATE, J. Phys. Soc. Japan 23, 1216 (1967).

(5) J. CALLAWAY et R. BOYD, Phys. Rev. 134, A1655 (1964).

(6) J. JOFFRIN, Cours du D.E.A. d'Electronique, Paris (1968).

(7) Voir en particulier la section III (Diffusion spin-phonon) de : Intern. Conf. on Phonon Scattering in Solids, Paris 1972, La Documentation Française, Paris (1972).

(8) Récemment, Neelmani et Verma (Phys. Rev. B7, 1760 (1973) ont proposé une analyse phénoménologique des résultats expérimentaux de $K_{\perp}$ (T) de $FeCl_2$ en champ nul, sur la base d'une interaction résonnante spin-phonon. De sérieuses réserves doivent être faites au sujet de cette analyse dont nous avons eu connaissance après que ce travail eût été achevé. En effet :
- les auteurs rendent compte de l'interaction considérée en introduisant dans le calcul de la conductivité thermique un temps de relaxation additionnel précédemment proposé dans le cas d'une diffusion résonnante des phonons par des impuretés magnétiques diluées et distribuées de manière aléatoire dans une matrice non magnétique. Or, dans le cas d'un matériau magnétique où les ions magnétiques sont en forte concentration et répartis de manière périodique, de nombreux travaux ont montré que l'interaction résonnante spin-phonon a pour premier effet de modifier les spectres

d'excitations et affecte au second ordre la durée de vie de ces excitations.
- dans la phase antiferromagnétique, seules des excitations de spin localisées sont considérées, approximation peu adaptée au cas $FeCl_2$ où seules des excitations collectives ont été précédemment observées.
- enfin, dans la phase paramagnétique, le spectre de niveaux des ions Fe^{2+} utilisé est erroné.

VII - CONDUCTIVITE THERMIQUE DU CHLORURE FERREUX SOUS CHAMP MAGNETIQUE

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats de mesure de la conductivité thermique du chlorure ferreux en présence de champs magnétiques parallèles et perpendiculaires à l'axe d'anisotropie du cristal. Les résultats expérimentaux obtenus sont ensuite discutés qualitativement.

VII.1 - PRESENTATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

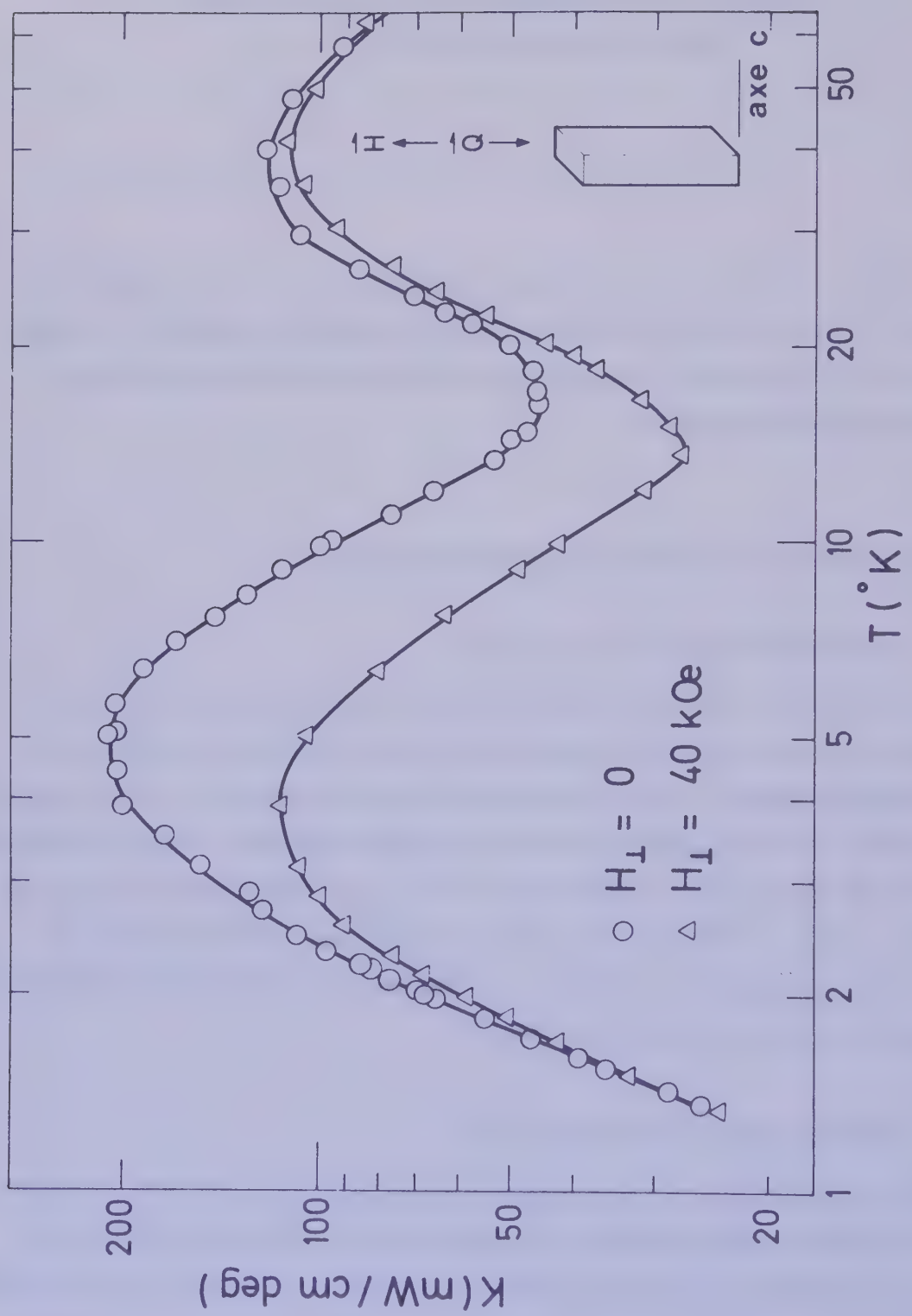
Résultats obtenus avec $Q \perp c$ et $H \perp c$

Les variations de $K_{\perp}(T)$ sont présentées figure 18 pour $H_{\perp} = 0$ et $H_{\perp} = 40$ kOe. Signalons que les valeurs de champ magnétique que nous donnons ici se rapportent au champ magnétique appliqué. Tandis qu'aux températures inférieures à 2 K, il n'y a pas d'effet notable du champ magnétique sur la conductivité thermique, l'effet est important entre 3 K et 20 K puis devient très faible pour $T > T_N$. Les variations de $\Delta K/K_o$, où $K = K(H) - K_o$ et $K_o = K(H = 0)$, en fonction du champ magnétique $H_{\perp}$ (figure 19) montrent, pour trois températures différentes, que la conductivité thermique décroît pour des champs magnétiques variant de 0 à 40 kOe.

* Résultats obtenus avec $Q \perp c$ et $H \parallel c$

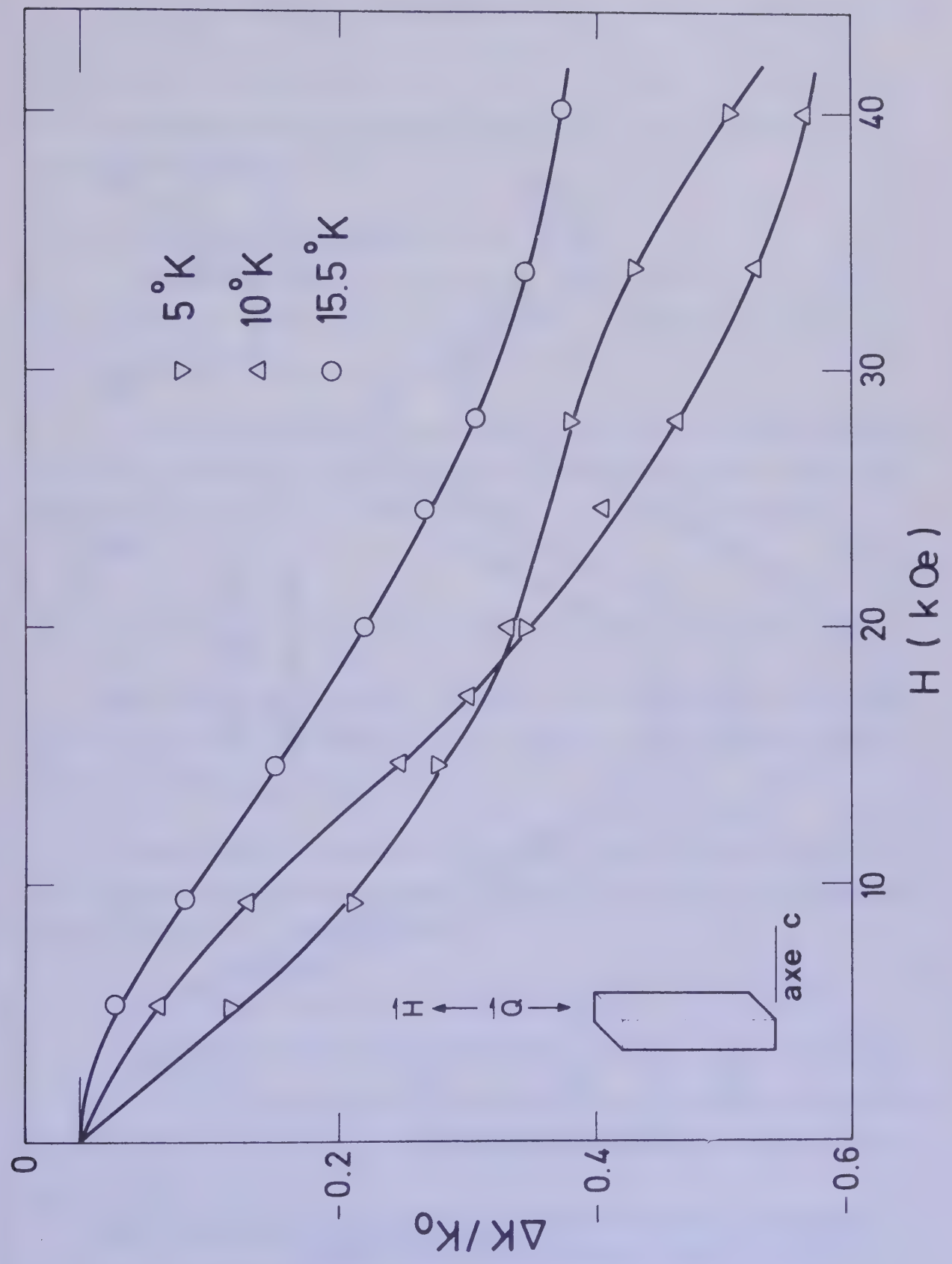
Les variations de $K_{\perp}(T)$ sont présentées figure 20 pour $H_{\parallel} = 0$ et $H_{\parallel} = 40$ kOe. Tandis que l'effet du champ magnétique est important dans l'intervalle de température 3 K -20 K, cet effet est faible pour $T > 20$ K et négligeable aux très basses températures ($T > 2$ K).

FIGURE 18



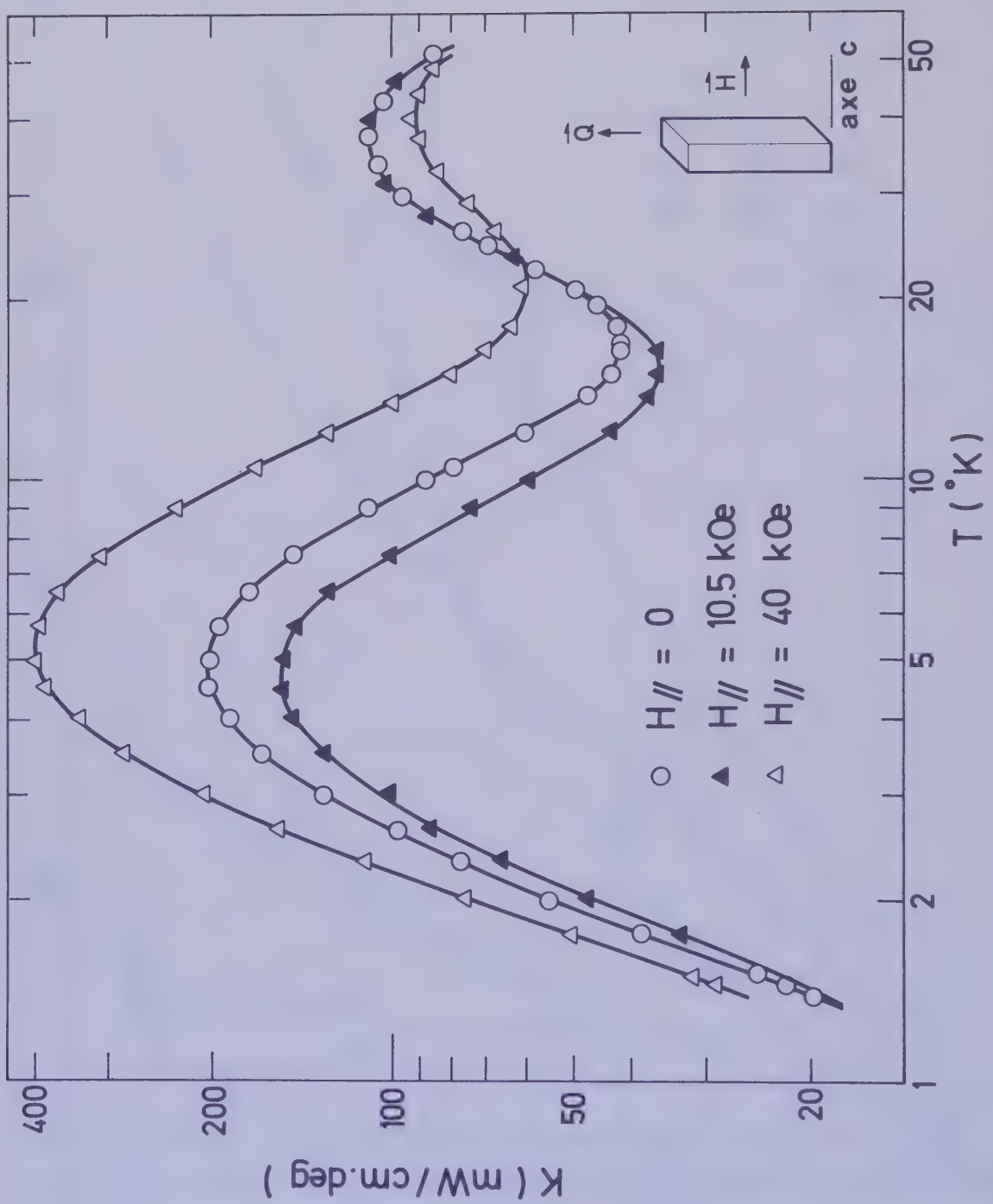
Variations de la conductivité thermique $K_\perp$ en fonction de la température pour deux valeurs du champ magnétique $H_\perp$.

FIGURE 19



Variation de $\Delta K/K_o$ en fonction du champ magnétique $H_\perp$ pour $Q \perp c$ et trois valeurs de la température.

FIGURE 20



Variations de la conductivité thermique $K_{\perp}$ en fonction de la température pour trois valeurs du champ magnétique $H_{//}$ parallèle à l'axe c.

Les variations de $\Delta K/K_o$ en fonction du champ magnétique (figure 21) montrent, pour trois températures différentes, une variation non monotone de la conductivité thermique : une décroissance initiale de $K_\perp$ pour $H_{//}$ inférieur au champ seuil H_s de la transition métamagnétique suivie d'une croissance de $K_\perp$ avec $H_{//}$ dans la région "paramagnétique saturé".

Résultats obtenus avec Q//c et H//c

Les variations de $\Delta K/K_o$ en fonction du champ magnétique $H_{//}$ sont présentés figure 22. Quoique l'allure générale de ces variations soit identique au cas $Q \perp c$ et $H // c$, l'amplitude de ces variations est beaucoup faible.

Les résultats essentiels de notre étude de la dépendance en champ magnétique de la conductivité thermique du chlorure ferreux sont donnés figure 23 ; nous y présentons les variations de $\Delta K/K_o$ en fonction de $H_\perp$ et $H_{//}$ pour $Q \perp c$ et $T = 10°K$.

VII.2 - DISCUSSION DES RESULTATS OBTENUS SOUS CHAMP MAGNETIQUE

Les résultats que nous venons de présenter, loin de constituer un élément de meilleure compréhension de ceux obtenus en l'absence de champ magnétique, sont particulièrement délicats à interpréter.

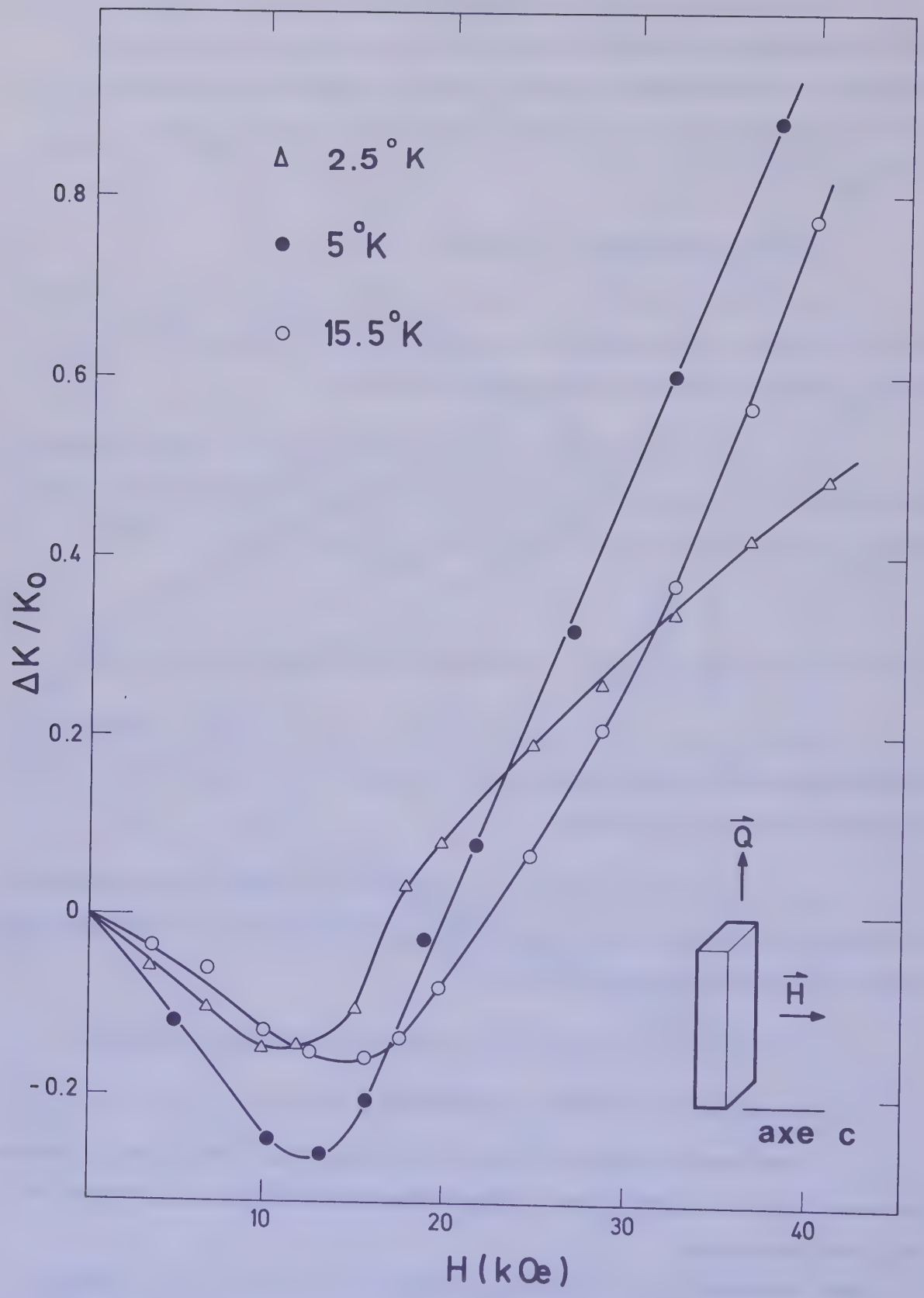
Parmi les différents mécanismes qui peuvent être envisagés pour interpréter la variation avec le champ magnétique de la conductivité thermique d'un matériau magnétique dans le domaine d'ordre, nous citerons :

- la variation du spectre des ondes de spin avec le champ magnétique H,

- la variation du couplage magnétoélastique avec H,

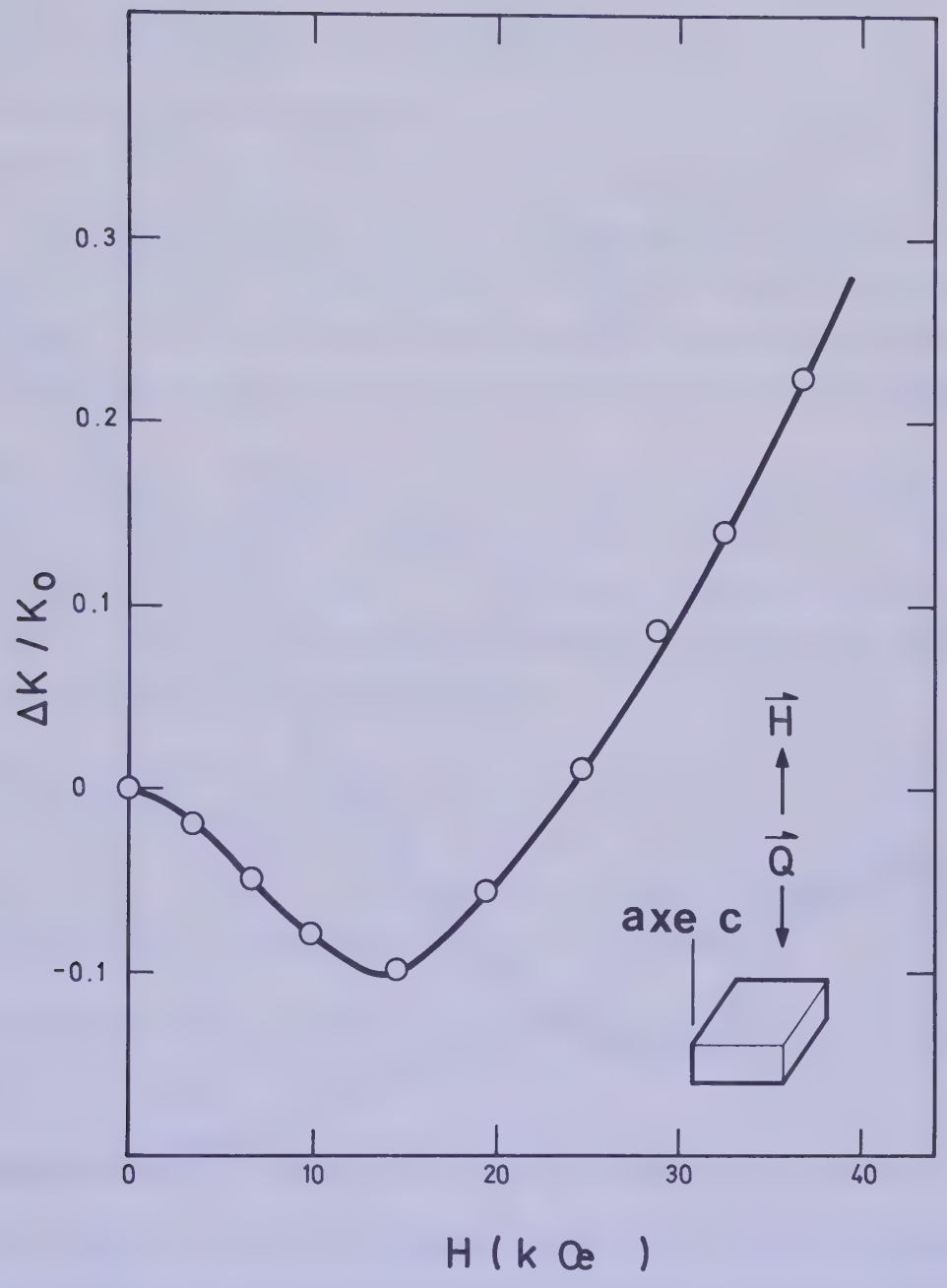
- l'influence des domaines qui peuvent constituer des "parois" pour les magnons et donner lieu à une variation avec le champ magnétique du libre parcours moyen des phonons et des magnons.

FIGURE 21



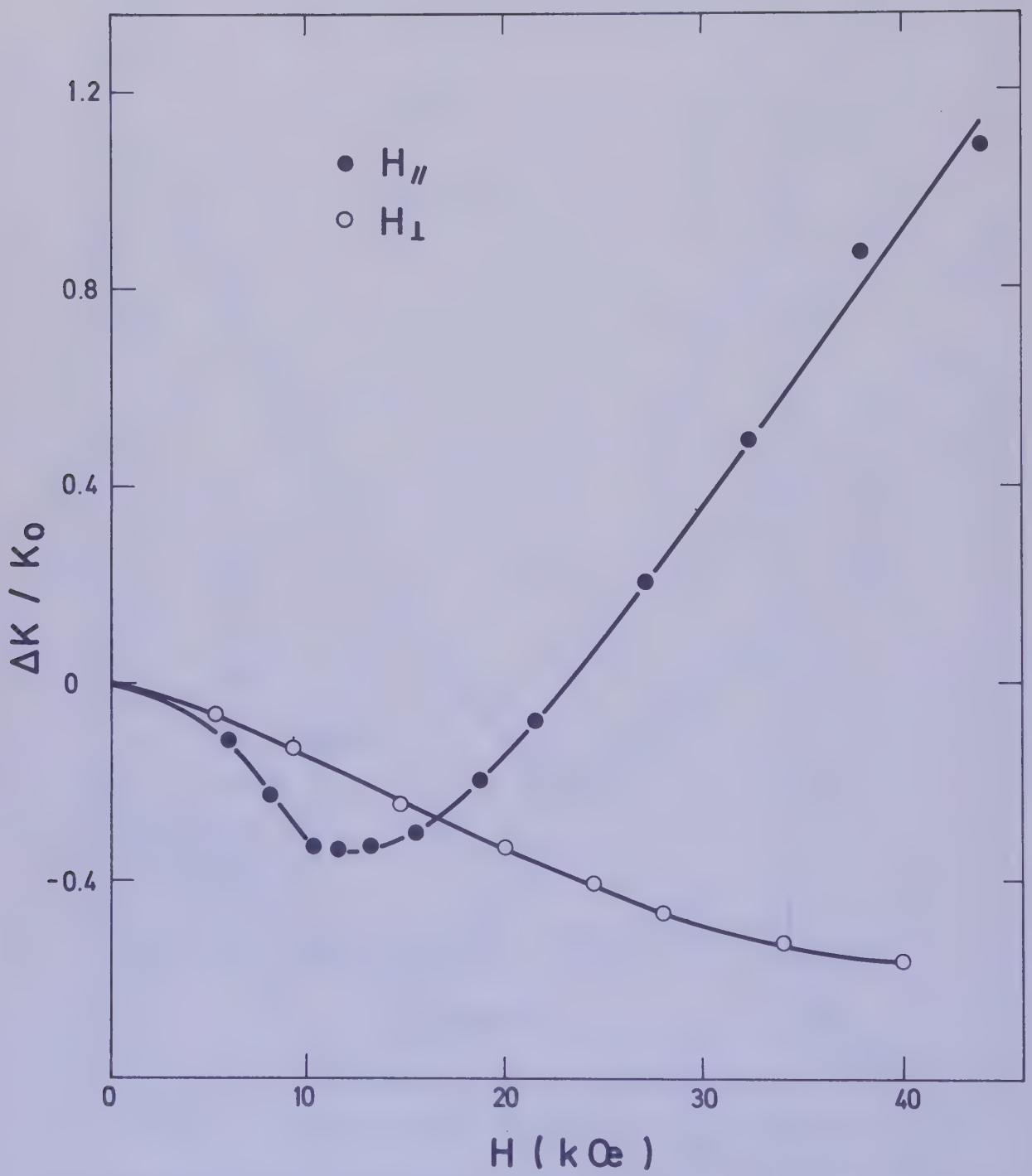
VARIATIONS DE $\Delta K/K_o$ EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE $H_{//}$ pour $Q \perp c$ ET TROIS VALEURS DE LA TEMPERATURE.

FIGURE 22



VARIATIONS DE $\Delta K/K_o$ A 10°K EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE POUR $Q \perp c$.

FIGURE 23



VARIATIONS DE $\Delta K/K_o$ à 10°K EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE POUR DES CHAMPS MAGNETIQUES $H_\perp$ et $H_{//}$ RESPECTIVEMENT PERPENDICULAIRES ET PARALLELES A L'AXE c.

L'absence d'études expérimentales mettant en évidence la présence de domaines dans le chlorure ferreux, et de résultats connus relatifs à la variation du couplage magnétoélastiques avec le champ magnétiques, nous fait exclure ici une discussion relative à l'influence de ces mécanismes sur les variations de K (H).

L'effet de la variation du spectre des ondes de spin avec le champ magnétique a été étudié par Walton[1], [2] dans différents matériaux magnétiques ($GdCl_3$, Y.I.G.) et a permis de rendre compte de la variation avec H de la conductivité thermique de ces matériaux. L'adaptation de cette interprétation au cas du chlorure ferreux a été envisagée et bien que le calcul complet des nouveaux modes magnétoélastiques et de la conductivité thermique qui leur est associée n'ait pas été effectué, nous pouvons remarquer que :

- dans le cas $H_{//}$, une branche du spectre de magnons diminue en énergie tandis que l'autre croît. La détermination des énergies des branches de magnon en k = 0 a été faite expérimentalement par Jacobs et col.[3] et montre que la variation relative d'énergie n'est que de 12% à 10 k0e. La variation correspondante de $K_\perp$, étant de 40%, semble difficile à relier à la variation d'énergie des magnons.

- dans le cas $H_\perp$: selon des calculs que nous avons fait et que nous ne détaillerons pas ici, la variation d'énergie des ondes de spin en k = 0 serait de 7% avec un "splitting" de 1%, pour un champ de 40 k0e. Là encore, on peut difficilement expliquer sur cette base la variation correspondante de $K_\perp$ qui est alors de 50%.

Les corrélations établies ci-dessus sont essentiellement qualitatives. Il y aurait lieu de chercher à déterminer :

- expérimentalement, la variation avec $H_\perp$ des énergies d'ondes de spin en k = 0,

- théoriquement (ou expérimentalement), les variations du spectre complet des ondes de spin avec $H_\perp$ et $H_{//}$, afin d'estimer la contribution de ces dernières variations à celles de K (H). On pourrait ensuite envisager le rôle de mécanismes additionnels.

Les variations de $\Delta K/K_o$ en fonction de $H_{//}$, données figures 21 et 23, passent par un minimum assez mal défini dans le cas du chlorure ferreux, pour une valeur H_m du champ magnétique. Les variations de H_m (T) ont pu être corrélées au diagramme de phase dans différents matériaux antiferromagnétiques présentant une transition métamagnétique, parmi lesquels $DyPO_4$ [4] et $FeBr_2$ [5]. La mauvaise définition du champ H_m, dans le cas $FeCl_2$, ne nous a pas permi d'effectuer de telles corrélations.

Une analyse détaillée de la dépendance en champ magnétique de la conductivité thermique du chlorure ferreux semble particulièrement complexe. Elle n'a pu être entreprise ici.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

(1) D. WALTON, Intern. Conf. on Phonon Scattering in Solids, Paris 1972, La Documentation Française, Paris (1972).

(2) D. WALTON, Phys. Rev. B8, 1210 (1973).

(3) I.S. JACOBS, S. ROBERTS et P.E. LAWRENCE, J. Appl. Phys. 36, 1197 (1965).

(4) M.J. METCALFE et H.M. ROSENBERG, J. Phys. C5, 450 (1972).

(5) D. PETITGRAND, à publier.

Manuscrit reçu le 24 mai 1974

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons étudié la conductivité thermique du chlorure ferreux et montré que la contribution au transport de la chaleur des différents modes magnétoélastiques résultant d'une interaction résonnante entre phonons et ondes de spin permet de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus dans la phase antiferromagnétique.

Dans une première partie, nous avons développé et mis au point un ensemble cryostatique permettant de mesurer la conductivité thermique dans l'intervalle de température 0,3 - 80 K. Nous avons réalisé un équipage expérimental original qui permet de mesurer la conductivité thermique d'échantillons lamellaires de faible épaisseur (inférieure à 6 mm parallèlement aux feuillets). Enfin nous avons mesuré la conductivité thermique du chlorure ferreux perpendiculairement et parallèlement à l'axe d'anisotropie cristalline.

Dans une seconde partie, nous avons effectué le calcul du spectre des modes magnétoélastiques du chlorure ferreux et de leur contribution à la conductivité thermique. Les résultats expérimentaux obtenus pour $T < 21$ K ont été ainsi analysés, et la constante de couplage magnon-phonon $G_{44} = 3,5$ meV a été déterminée. L'existence d'un fort couplage magnétoélastique précédemment suggérée et confirmée par le présent travail, mériterait d'être également mise en évidence par une étude par diffusion de neutrons complémentaire de celle que Birgeneau et col. ont effectuée pour les ondes de spin. Une étude de la dynamique de réseau du chlorure ferreux permettrait également une analyse plus approfondie de la conductivité thermique : actuellement difficile à réaliser par des mesures ultrasonores en raison de la structure même des cristaux, cette analyse pourrait être abordée par des méthodes optiques. Signalons enfin que l'analyse de la conductivité thermique au voisinage de la transition magnétique n'a pu être effectuée ici, elle nécessiterait en particulier la connaissance des exposants critiques associés à la longueur de corrélation, qui

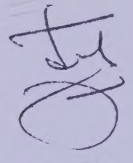
n'ont pu être déterminés expérimentalement, toujours en raison de la structure des cristaux élaborés jusqu'à présent.

Dans une dernière partie, nous avons présenté une étude expérimentale de la dépendance en champ magnétique de la conductivité thermique du chlorure ferreux. Les résultats obtenus, discutés qualitativement, font apparaître l'intérêt d'une étude ultérieure de la variation du spectre des ondes de spin de $FeCl_2$ avec le champ magnétique. Une telle étude pourrait être envisagée par absorption optique dans l'infra-rouge lointain.

Vu et approuvé

Orsay, le

Le Vice-Président du Centre d'Orsay :



M. STEINBERG.